

ENDOR-in-Lösung an stabilen und kurzlebigen Radikalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Möhl
aus Außig-Türnitz

1903





Digitized by the Internet Archive
in 2026

ENDOR-in-Lösung
an stabilen und kurzlebigen Radikalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Möhl
aus Außig-Türmitz

1. Gutachter: Prof.Dr.K.Möbius
2. Gutachter: Prof.Dr.D.Stehlik

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 30.3.1983

Die Ergebnisse dieser Dissertation wurden bereits teilweise veröffentlicht :

1. W.Möhl, C.J.Winscom, M.Plato, K.Möbius, W.Lubitz und H. van Willigen, Bull. Magn. Res. 2 (1981) 219
2. W.Möhl, C.J.Winscom, M.Plato, K.Möbius und W.Lubitz J.Phys.Chem. 86 (1982) 149
3. W.Möhl, C.J.Winscom, M.Plato, K.Möbius, W.Lubitz und H. van Willigen, ISMAR-AMPERE, International Conference on Magnetic Resonance, Delft (1980)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1. ENDOR an langlebigen Radikalen	5
2.2. ENDOR an kurzlebigen Radikalen	12
2.2.1. Probleme der Nachweisempfindlichkeit (Sättigungsbedingungen)	12
2.2.2. Polarisierungseffekte über CIDEP/CIDNP	13
2.2.3. Photolytische Radikalerzeugung (kontinuierlich/gepulst) im Vergleich	21
3. Beschreibung der Apparatur	29
3.1. Probenkopf für stabile Radikale	29
3.2. Probenkopf für kurzlebige Radikale, optischer Kanal und Durchflußsystem	30
4. ENDOR an langlebigen Radikalen	33
4.1. Kriterien für ENDOR in Lösung an Übergangs- metallkomplexen (am Beispiel eines Chrom(V)- Komplexes)	33
4.1.1. Probenpräparation	35
4.1.2. Diskussion der experimentellen Resultate	36
4.1.3. Zusammenfassung und Vorschläge weiterer Übergangsmetallkomplexe für ENDOR in Lösung	43
4.2. ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen an Nitroxid-Radikalen	46
4.2.1. ^1H -ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen an DANO	46
4.2.1.1. Probenpräparation	47
4.2.1.2. Diskussion der experimentellen Resultate	47
4.2.1.3. Zusammenfassung	50
4.2.2. $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR-Untersuchungen an TANON	53
4.2.2.1. Probenpräparation	54
4.2.2.2. Diskussion der experimentellen Resultate	54
4.2.2.3. Zusammenfassung	58

	Seite
4.2.3. Abschätzungen zum Relaxationsverhalten der beiden Stickstoffisotope $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	59
4.2.4. ^1H , ^{14}N -ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen an einem photolytisch erzeugten Imidazolin-Radikal	65
4.2.4.1. Probenpräparation und Ergebnisse der Messungen	66
4.2.4.2. Zusammenfassung	70
5. CIDEP-enhanced ENDOR-Experimente an einem kurzlebigen, photolytisch erzeugten Radikal (p-Benzosemichinon)	71
5.1. Probenvorbereitung	72
5.2. Photochemischer Prozeß, erreichbare Radikalkonzentrationen, Einstrahlung der NMR-Felder	73
5.3. Diskussion der experimentellen Resultate	80
5.4. Zusammenfassung	84
6. Zusammenfassung der Arbeit	85
7. Ausblick	88
8. Literaturverzeichnis	89
9. Verwendete Symbole und Konstanten	90

1. Einleitung

Die Elektron-Kern-Doppelresonanz oder ENDOR (Electron-Nuclear-DOuble-Resonance) in Lösung hat in den letzten Jahren unter den spektroskopischen Meßverfahren an paramagnetischen Molekülen eine immer größer werdende Bedeutung erlangt [1].

Sie verbindet die paramagnetische Elektronenresonanz EPR (Electron-Paramagnetic-Resonance) mit dem analogen Meßverfahren der NMR (Nuclear-Magnetic-Resonance).

Die EPR wurde bereits im Jahre 1936 von Gorter und Kronic [2] vorausgesagt und 1945 von Zavoisky [3] erstmals nachgewiesen. Im gleichen Jahr konnte Purcell [4] die NMR als Resonanzabsorption erstmalig messen. Beide Verfahren wurden unabhängig voneinander entwickelt, bis die Frage nach einer sinnvollen Verbindung beider Meßverfahren aufgeworfen wurde.

In den entsprechenden Experimenten kann der Nachweis entweder über die NMR oder über die EPR geführt werden.

Im ersten Fall spricht man vom Overhauser-Effekt [5] und im zweiten Fall von ENDOR [7].

Der Overhauser-Effekt wurde von Carver und Slichter [6] 1953 zum erstenmal im Experiment nachgewiesen. Er verbindet die hohe Empfindlichkeit der EPR mit der NMR.

Die von Feher [8, 9] entwickelte ENDOR-Methode nutzt das hohe Auflösungsvermögen der Kernspinresonanz für die EPR und zeichnet sich durch eine höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber der NMR aus [1].

ENDOR erlaubt eine genaue Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkungskonstanten von sehr linienreichen EPR-Spektren oder



gar völlig unaufgelösten (inhomogen verbreiterten) EPR-Linien [10].

Die Schwierigkeit, diese Doppelresonanz zu messen, liegt im Aufbau des Resonanzsystems begründet, da sich die Probe sowohl in einem Mikrowellenfeld (z.B. X-Band) als auch in einem Hochfrequenzfeld (z.B. 0,5 - 50 MHz) befinden muß.

Die Stärke des notwendigen Hochfrequenzfeldes richtet sich nach den Relaxationszeiten der Probe, so daß der Aufbau eines ENDOR-Nachweissystems in starkem Maße von der Art der zu messenen Probe abhängt. Eine Abschätzung der Relaxationsraten liefert die allgemeine Relaxationstheorie von Freed [14, 17], die für Protonen in organischen Molekülen durch eine Reihe von ENDOR-Experimenten [11-13] bestätigt worden ist.

Nun lag der Wunsch nahe, die Erfahrungen, die man bereits mit der ^1H -ENDOR-Spektroskopie an organischen Molekülen gewonnen hatte, anzuwenden auf die interessante Molekülklasse der Übergangsmetallkomplexe - Transition Metal Complexes (TMC) -, die in den meisten Fällen jedoch wesentlich kürzere Relaxationszeiten aufweisen als organische Radikale. Auf der Grundlage systematisch experimenteller und relaxations-theoretischer Untersuchungen von Plato et al. [18], wurde ein Chromylkomplex ausgewählt, der im Rahmen dieser Arbeit als Modellsubstanz für die Anwendung von ^1H -ENDOR auf TMC's untersucht wurde.

Aus den Kopplungsparametern der isotropen Protonen Hyperfeinwechselwirkung lassen sich nur begrenzt Informationen über die elektronische Struktur der betreffenden Moleküle gewinnen. Protonen gehören nicht direkt zum elektronischen π -System und Spindichte kann nur durch Spinpolarisation oder Hyperkonjugation in die σ -Orbitale der C-H-Bindungen gelangen [23].

Spindichten an nicht magnetischen Kernen, die kein Proton in α - oder β -Stellung besitzen [23], sind daher aus ^1H -ENDOR-Untersuchungen nicht zu gewinnen. Zu einer weiteren Vervollständigung der Informationen über die elektronische Molekülstruktur wurde die ENDOR-Spektroskopie auf Heterokerne wie ^2D , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P sowie allen stabilen Alkalikernen, mit Ausnahme von ^{41}K ausgedehnt [18]. Kerne, die ein Quadrupolmoment besitzen ($I \geq 1$) können in orientierten Molekülen (Einkristalle, Flüssigkristalle) zusätzliche Informationen über den intramolekularen elektrischen Feldgradienten am Kernort liefern [69, 64].

Aus der oben aufgeführten Reihe sollten vergleichende Untersuchungen des Relaxationsverhaltens der beiden Stickstoffisotope ^{14}N , ^{15}N , die alternativ zu jeweils 99% in sonst identische Moleküle eingebaut sind, interessante Resultate erbringen. Beide Kerne unterscheiden sich in ihren magnetischen Eigenschaften. Während das Isotop ^{14}N mit einem Kernspin $I = 1$ ein Quadrupolmoment besitzt, ist dies nicht der Fall beim zweiten Stickstoffisotopen ^{15}N , da hier ein Kernspin $I = \frac{1}{2}$ vorliegt. Für eine systematische Untersuchung des Relaxationsverhaltens (im Falle des ^{14}N -Kernes sind Beiträge aus der Quadrupolwechselwirkung zu erwarten) wurden von H. Zimmermann (MPI Heidelberg) freundlicherweise entsprechend synthetisierte Nitroxid-Radikale zur Verfügung gestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außer ^1H -ENDOR-Experimenten an TMC's und $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR-Untersuchungen an Nitroxiden auch photolytisch erzeugte Radikale untersucht.

Dazu wurde ein entsprechend präparierter Probenkopf aufgebaut, der es erlaubte, die Bestrahlung mit UV-Lichtquanten in situ durchzuführen. Als Modellsubstanz fiel die Wahl auf ein Imidazolin Radikal, das photolytisch (unter Erhaltung des radikalischen Charakters) in ein neues stabiles Radikal übergeführt werden kann.

So war es möglich, an diesem System den UV-Bestrahlungskanal zu optimieren, um später ENDOR-Experimente an kurzlebigen Spezies durchzuführen, die bei photochemischen Reaktionen als Zwischenprodukte auftreten.

Selbst bei in situ Bestrahlung lassen sich bei derartigen Zwischenprodukten nicht genügend hohe stationäre Radikalkonzentrationen erzeugen, um konventionelle EPR oder ENDOR-Nachweismethoden einzusetzen, weil deren Nachweisempfindlichkeiten nicht ausreichen.

Eine Steigerung derselben kann man jedoch durch Polarisierungseffekte gewinnen, die nur bei kurzlebigen Systemen auftreten und in der Literatur als CIDEP (Chemical Induced Dynamic Elektronspin Polarization) und CIDNP (Chemical Induced Dynamic Nuclearspin Polarization) bekannt geworden sind.

Entdeckt wurden diese Phänomene in NMR bzw. EPR Spektren, die nicht nur Absorptions-, sondern auch Emissionssignale enthielten [19, 20].

Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem konventionellen ENDOR-Experiment kann beachtlich sein. Während das stationäre ENDOR-Signal meist nur wenige Prozent der EPR-Signalintensität erreichen kann, sollte unter idealen Bedingungen, durch Ausnutzung von Polarisierungseffekten, nahezu 100% erreichbar sein.

Bisher sind derartige Experimente allerdings noch nicht durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für erste Experimente dieser Art als Modellsubstanz p-Benzochinon gewählt, das einen ausgeprägten CIDEP-Effekt zeigt. Als Modifikation des Spektrometers war hier der Aufbau eines Durchflußsystemes erforderlich.

2. Theorie

2.1. ENDOR an langlebigen Radikalen

Der stationäre Spin-Hamiltonoperator für ein Dubletttr radikal in flüssiger Lösung hat folgende Form:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & + g\beta_e \hat{B} \cdot \hat{S} && \text{(Elektron-Zeeman Term)} \\ & - g_n\beta_n \hat{B} \cdot \hat{I} && \text{(Kern-Zeeman Term)} \\ & + a' \hat{I} \cdot \hat{S} && \text{("Hyperfein" Term)}\end{aligned}\quad (1)$$

In der obigen Darstellung wird vorausgesetzt, daß in flüssiger Lösung die Rotation des Radikals hinreichend schnell ist gegen die anisotropen Anteile der aufgeführten Wechselwirkungen.

Die betragsmäßig größte Aufspaltung wird durch den Elektron-Zeeman Term hervorgerufen. Hierbei ist g der isotrope g -Faktor des Radikals. Der zweite Term beschreibt die Kern-Zeeman-Wechselwirkung. Die isotrope dipolare Elektron-Kern-Spin-Wechselwirkung (dritter Term) enthält a' als isotrope Hyperfeinwechselwirkungskonstante (hfc), sie ist proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort des Kerns [23].

In der Hochfeldnäherung, d.h. für die Wechselwirkungen $g\beta_e\hat{B}\cdot\hat{S} \gg a'\hat{I}\cdot\hat{S}$, ergeben sich folgende Eigenwerte:

$$E_i(m_S, m_I) = g\beta_e B_0 m_S - g_n \beta_n B_0 m_I + a' m_S m_I \quad (2)$$

(wobei m_S, m_I die magnetischen Spinquantenzahlen darstellen)

Eine Darstellung der Eigenwerte in Frequenzeinheiten ergibt sich wie folgt:

$$\frac{E_i}{h} = \nu_e \cdot m_s - \nu_n \cdot m_I + a \cdot m_s \cdot m_I \quad (3)$$

$$\text{mit } \nu_e = g \cdot \beta_e \cdot B_0$$

(Resonanzfrequenz des Elektrons)

$$\nu_n = g_n \cdot \beta_n \cdot B_0$$

(Resonanzfrequenz des "freien" Kerns)

Daraus läßt sich das Termschema (1. Ordnung) für das einfachste in Betracht kommende Spinsystem, bestehend aus einem Elektron und einem Kern, wie folgt konstruieren:

Für ein Dublett-System (Elektronenspin $S = \frac{1}{2}$) mit einem Kern (z.B. Kernspin $I = \frac{1}{2}$) ergeben sich vier Zustände, die durch die zugehörigen Spinquantenzahlen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ und $m_I = \pm \frac{1}{2}$ gekennzeichnet sind.

Zu den folgenden Spin-Eigenfunktionen $\vartheta_1 = |\alpha_e \beta_n\rangle$, $\vartheta_2 = |\alpha_e \alpha_n\rangle$, $\vartheta_3 = |\beta_e \beta_n\rangle$ und $\vartheta_4 = |\beta_e \alpha_n\rangle$ des stationären Hamiltonoperators lassen sich die Energiewerte (1. Ordnung) der 4 Zustände angeben ($|\alpha_e \beta_n\rangle \hat{=} m_s = +\frac{1}{2}, m_I = -\frac{1}{2}$):

$$E_1 = \frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{2}\nu_n - \frac{1}{4}a \quad |\alpha_e \beta_n\rangle$$

$$E_2 = \frac{1}{2}\nu_e - \frac{1}{2}\nu_n + \frac{1}{4}a \quad |\alpha_e \alpha_n\rangle$$

$$E_3 = -\frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{2}\nu_n + \frac{1}{4}a \quad |\beta_e \beta_n\rangle$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}\nu_e - \frac{1}{2}\nu_n - \frac{1}{4}a \quad |\beta_e \alpha_n\rangle$$

Dieses Ergebnis läßt sich auch darstellen in Form eines Energieniveau-Schemas.

In Abbildung 1 wurden die Darstellungen für die Fälle $\nu_n > \frac{a}{2}$ und $\nu_n < \frac{a}{2}$ konstruiert.

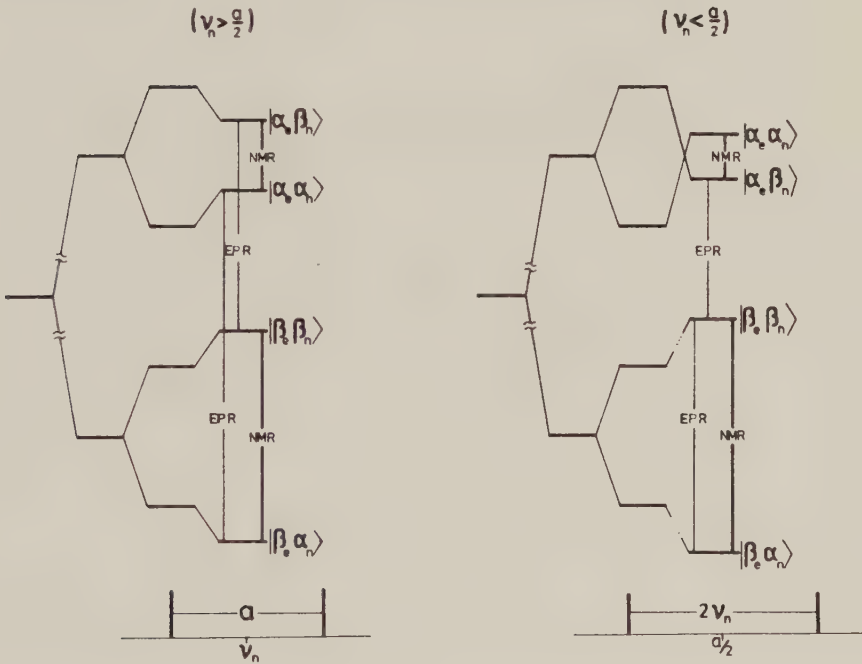


Abb. 1: Energieniveaus 1. Ordnung (Hochfeldnäherung) für $S = \frac{1}{2}$ sowie einem Kern mit $I = \frac{1}{2}$ und $a > 0$. Eingezeichnet sind ferner alle erlaubten EPR- und NMR-Übergänge. Für $\nu_n > \frac{a}{2}$ und $\nu_n < \frac{a}{2}$ sind die Linienlagen der ENDOR-Signale angegeben.

Für Übergänge innerhalb des Elektronenspinsystems gelten die Auswahlregeln: $\Delta m_S = 1$ und $\Delta m_I = 0$.

Für Übergänge innerhalb des Kernspinsystems gelten die Auswahlregeln: $\Delta m_S = 0$ und $\Delta m_I = 1$.

In einem ENDOR-Experiment wird die Probe simultan zwei Strahlungsfeldern ausgesetzt. Mit einem Mikrowellenfeld sättigt man einen EPR-Übergang, während man das statische Magnetfeld konstant hält und zusätzlich ein Radiofrequenzfeld einstrahlt, das in seiner Frequenz zeitlich linear verändert wird.

Ein ENDOR-Spektrum besteht also aus einer Änderung der EPR-Signalintensität als Funktion einer Radiofrequenz (RF).

Eine Änderung der Signalintensität tritt immer dann ein, wenn ein EPR-Übergang entsättigt werden kann als Folge einer Kernspin-Resonanz. Voraussetzung ist, daß beide Übergänge gemeinsame Energieniveaus haben. Man kann also ENDOR als eine Variante der Kernspinresonanz (NMR) auffassen, bei der das ungepaarte Elektron als Detektor benutzt wird.

Dies erbringt eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit bezüglich der NMR und einen Gewinn an spektraler Auflösung in Relation zur EPR [22].

Für Dublett-Radikale treten ENDOR-Linien immer dann auf, wenn man folgende Bedingung erfüllt (in Frequenzeinheiten)

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm \frac{a}{2}| \quad (4)$$

In einer phänomenologischen Beschreibung des ENDOR-Effektes läßt sich das ENDOR-Signal als eine Änderung der effektiven Elektron-Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1e}^{eff} beschreiben, die durch induzierte Kernspinübergänge δ_n erzeugt wird. In Abbildung 2 soll dies verdeutlicht werden. Für die induzierten Raten der Elektronenspinübergänge δ_e wird durch die Einstrahlung von ν_{n_1} ein zusätzlicher Relaxationspfad eröffnet über (bei Vernachlässigung von W_X -Prozessen):

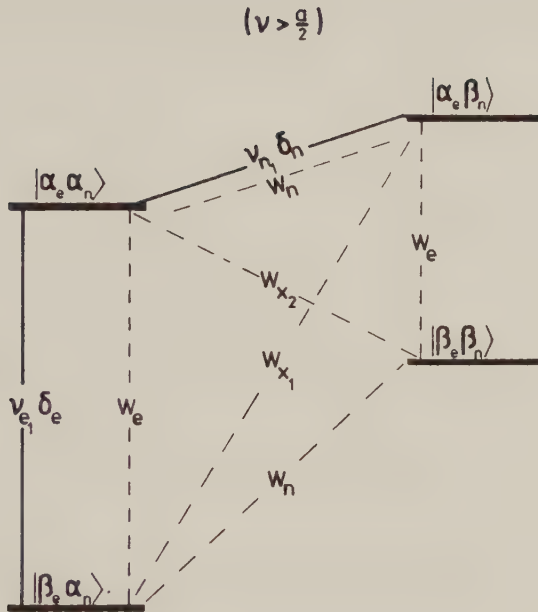


Abb. 2: Energieniveauschema 1. Ordnung, $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$, Hochfeldnäherung, $\nu_n > \frac{a}{2} > 0$. Gestrichelte Linien: Spin-Gitter-Relaxationsraten. Durchgezogene Linien: Induzierte Übergangsraten δ_e, δ_n bei den jeweiligen Frequenzen ν_{e1} und ν_{n2} . Ferner sind die möglichen Elektronenspin-Gitter (W_e)-, Kernspin-Gitter (W_n)- und Kreuzrelaxationsraten ($W_{x1,2}$) angegeben.

$|\alpha_e \alpha_n\rangle \rightarrow |\alpha_e \beta_n\rangle \rightarrow |\beta_e \beta_n\rangle \rightarrow |\beta_e \alpha_n\rangle$. Dadurch wird das EPR-Signal bei ν_{e1} entsättigt, was ein Anwachsen der EPR-Signalintensität zur Folge hat. Die Größe dieses sogenannten ENDOR-enhancement hängt von der induzierten Übergangsrate

δ_n ab sowie von der relativen Größe der Relaxationsraten W_e , W_n und W_x .

Zur Durchführung eines ENDOR-Experimentes sind sowohl ein EPR-Übergang als auch ein NMR-Übergang zu sättigen. Die Bedingungen hierfür lauten [21]:

$$\gamma_e^2 H_1^2 T_{1e}^{\text{eff}} T_{2e} \geq 1 \quad (\text{EPR}) \quad (5)$$

und

$$\gamma_n^2 H_2^2 T_{1n}^{\text{eff}} T_{2n} \geq 1 \quad (\text{NMR}) \quad (6)$$

Hierbei sind γ_e und γ_n die gyromagnetischen Verhältnisse, T_{2e} und T_{2n} die transversalen Relaxationszeiten, und T_{1e}^{eff} und T_{1n}^{eff} die effektiven Spin-Gitter-Relaxationszeiten der jeweiligen Übergänge des Mehrniveausystems (Abb. 2) für das Elektron bzw. den Kern. H_1 und H_2 sind die effektiven Mikrowellen (MW)- bzw. RF-Feldstärken im rotierenden Koordinatensystem [21].

Bei kleinen Kreuzrelaxationsraten W_{x1} , W_{x2} und für $\delta_n \gg W_n$ ergibt sich ein maximales ENDOR-Signal für [1]:

$$W_e = W_n \quad (7)$$

Während Gl. (5) in organischen π -Radikalen meist leicht zu erfüllen ist, erfordert die Sättigung der NMR-Übergänge (Gl. 6) oftmals erhebliche Feldstärken [18]. Die Bedingung $W_e = W_n$ läßt sich häufig durch Variation des Lösungsmittels erfüllen. Für die meisten organischen Moleküle in typischen Lösungsmitteln gilt in weiten Temperaturbereichen für die EPR-Übergänge mit den Übergangsfrequenzen ω_e (für X-Band $\hat{=}$ 10 GHz): $\omega_e^2 \tau_R^2 \ll 1$, und für die NMR-Übergänge mit den Übergangsfrequenzen ω_n ($\omega_n \approx 1$ -30 MHz): $\omega_n^2 \tau_R^2 \ll 1$. Über die Debye-Einstein-Beziehung [23] läßt sich näherungsweise die Rotationskorrelationszeit, τ_R , des Moleküls in Lösung angeben,

$$\tau_R = V_{\text{eff}} \frac{\eta}{k \cdot T} \quad (8)$$

wobei V_{eff} das effektive Molekülvolumen, η und T die dynamische Viskosität sowie die Temperatur des Lösungsmittels und k der Boltzmannfaktor sind. Aus der Abhängigkeit der Spektraldichten [1]

$$j(\omega) \propto \frac{\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (9)$$

von τ_R , ergeben sich die Beziehungen $W_e \propto \tau_R^{-2}$ und $W_n \propto \tau_R$ [1].

Nach Gl. (8) gilt somit für das Verhältnis der Elektronen- und Kernspinrelaxationsraten die Beziehung:

$$\frac{W_n}{W_e} = C \cdot \left(\frac{\eta}{T}\right)^2 \quad (10)$$

Wegen der starken Abhängigkeit der Viskosität η der gebräuchlichen Lösungsmittel von der Temperatur T läßt sich dieses Verhältnis um mehrere Größenordnungen variieren und damit in vielen Fällen die Bedingung $W_n/W_e = 1$ in befriedigender Weise zur Durchführung eines ENDOR-Experiments erfüllen.

Analysiert man Intensitäten von ENDOR-Spektren, so zeigt sich, daß Signale von Protonen oder von Stickstoffkernen fast gleich groß erscheinen, obwohl sich die entsprechenden magnetischen Kerndipolmomente um den Faktor 14 unterscheiden. Hervorgerufen wird dies durch eine Hyperfeinverstärkung des RF-Feldes am Ort des betrachteten Kernes durch das freie Elektron [27]. Die induzierten Kernspin-Übergangsraten durch das äußere RF-Feld (H_2) werden um einen Faktor κ (Hyperfeinenhancementfaktor) vergrößert.

$$\kappa = \frac{\nu_{\text{ENDOR}}}{\nu_n} \quad (11)$$

Hierbei ist ν_{ENDOR} die Frequenz des jeweiligen ENDOR-Überganges und ν_n die Larmorfrequenz des Kernes. Der Hyperfeinenhancementfaktor kann für Kerne mit kleinem gyromagnetischen

schen Verhältnis γ_n (z.B. ^{14}N) und damit auch kleinem ν_n (Gl. 3) bei größeren Hyperfeinkopplungen recht große Werte annehmen [24] und ermöglicht in diesen Fällen oftmals erst die Sättigung der NMR-Übergänge (Gl. 6).

2.2. ENDOR an kurzlebigen Systemen

2.2.1. Probleme der Nachweisempfindlichkeit (Sättigungsbedingungen)

Bei der Untersuchung kurzlebiger Radikale in Lösung ist es notwendig, die Systeme in genügend hoher Konzentration direkt an der Meßstelle, im Hohlraumresonator, zu erzeugen. Dies gelingt durch Bestrahlung der Proben mit UV-Licht oder auch mit chemischen Methoden nicht immer im ausreichenden Maße.

Die maximal erreichbare stationäre Radikalkonzentration ist u.a. limitiert durch die Zahl der Photonen, die in der Probe photochemische Prozesse auslösen können, und durch die Lebensdauer der erzeugten Radikale. Es werden also große Anforderungen an die UV-Transparenz des Bestrahlungskanals und an die UV-Intensität der Strahlungsquelle gestellt. In der Praxis wurden in der Regel Radikalkonzentrationen erreicht, die gerade noch für den EPR-Nachweis ausreichten. Da die ENDOR-Signalintensität jedoch meist nur 1-2% der EPR-Signalintensität beträgt, ist man bei der Untersuchung von kurzlebigen Radikalen darauf angewiesen, die Nachweisempfindlichkeit durch Ausnutzung von Polarisierungseffekten zu steigern. Außerdem müssen für ENDOR-Experimente bei vorgegebener Radikal-Lebensdauer genügend viele Kernspinübergänge induziert werden.

Führt man ENDOR-Untersuchungen an kurzlebigen Radikalen durch, deren Lebensdauer τ betrage, so sind die Sättigungsbedingungen (Gl. 5, 6) entsprechend zu modifizieren. (stationäres ENDOR: $\tau \rightarrow \infty$)

Es lassen sich folgende Abschätzungen machen (für nicht zeitaufgelösten Nachweis):

Für die Detektion von stark polarisierten Zuständen ist es erforderlich, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit länger als die Lebensdauer des untersuchten Radikals ist.

$$\tau < T_{1n}$$

Eine effektive Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_{1n}^{eff} ist bestimmt durch die Lebensdauer.

$$\tau_{1n}^{\text{eff}} = \tau \quad (\text{für } \tau < T_{1n})$$

Die Sättigungsbedingung aus Gl. 6 lautet dann unter Berücksichtigung des Verhältnisses von T_{1n} und T_{2n} :

$$\gamma_n^2 H^2 \tau^2 \frac{T_{2n}}{T_{1n}} \geq 1$$

Wie bereits erwähnt, sollte die Radikallebensdauer möglichst kürzer sein als die Spin-Gitter-Relaxationszeit, weil nämlich dann die Möglichkeit besteht, sehr große Polarisierungseffekte zu beobachten. Allerdings ist diese Randbedingung keine strenge Forderung an das Experiment, denn wie in Abschnitt 5 diskutiert werden soll und wie experimentell bestätigt wurde [86, 87], sind auch bei Fällen mit größerer Radikallebensdauer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit noch Polarisierungseffekte zu beobachten.

2.2.2. Das Auftreten von Polarisierungseffekten über CIDNP/CIDEP

Sowohl EPR- als auch NMR-Spektren mit anomalen Linienintensitäten wurden in der Vergangenheit beobachtet. Sie stammen von Radikalen oder Reaktionsprodukten, deren Elektro-

nenspins und/oder Kernspins sich nicht im Boltzmann-Gleichgewicht befanden.

CIDEP wurde zuerst von Fessenden und Schuler im Jahre 1963 beobachtet [28]. Jahre später wurde auch der CIDNP-Effekt nachgewiesen [29, 30].

Man postulierte zwei Mechanismen, die für alle bisher beobachteten Polarisationsphänomene die Erklärung lieferten:

- a) Radikal-Paar-Mechanismus (RPM) [31, 32]
- b) Triplett-Mechanismus (TM) [33]

Tritt RPM auf, so wird die Polarisation durch lokale Magnetfelder erzeugt, die durch Zeeman- und/oder Hyperfein-Wechselwirkung im Radikalpaar zustande kommen. Lokale Felddifferenzen verursachen eine Mischung von Singulett- und Triplett-Charakter der Wellenfunktionen. Dies führt zu unterschiedlichen Elektronenspinverteilungen im Radikalpaar und verursacht CIDEP.

Erfolgt nach der Singulett-Triplett-Mischung der Wellenfunktion eine Kernspin-selektive-Rekombination des Radikalpaares, so erhält man eine starke Abweichung der Kernspin-niveau-Population von der Boltzmann-Verteilung (CIDNP).

In Abbildung 3 werden die möglichen Zustände der Elektronenspins eines Radikalpaares im Magnetfeld illustriert.

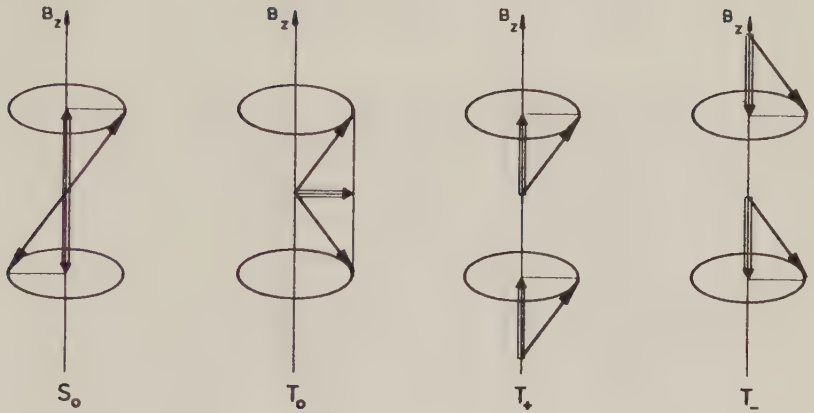


Abb. 3: Elektronenspin-Zustände eines Radikalpaares im magnetischen Feld. a) Beide Spins rotieren antiparallel und 180° phasenverschoben. Kein resultierendes magnetisches Moment, d.h. Singulett-Zustand S_0 . b) Rotieren sie antiparallel und ohne Phasenverschiebung, resultiert ein Gesamtmoment in der xy-Ebene (Triplett-Zustand T_0). c) Beide Spins parallel zum Magnetfeld (Triplett-Zustand T_+). d) Beide Spins rotieren antiparallel zu H_0 (Triplett-Zustand T_-).

Eine anschauliche Darstellung der Singulett-Triplett-Mischung wird in Abbildung 4 gegeben. Wenn ein Radikalpaar aus einem Singulett-Zustand eines Moleküls entsteht, liegt es zunächst im S_0 -Zustand vor. Bei unterschiedlichen g-Faktoren oder durch Hyperfeinwechselwirkung geht jedoch dieser Zustand nach einiger Zeit verloren, da die Elektronenspins wegen der unterschiedlichen Larmor-Frequenzen nicht mehr phasengleich rotieren. Wir erhalten einen gemischten Zustand, der sich aus Singulett- und Triplett-Anteilen zusammensetzt.

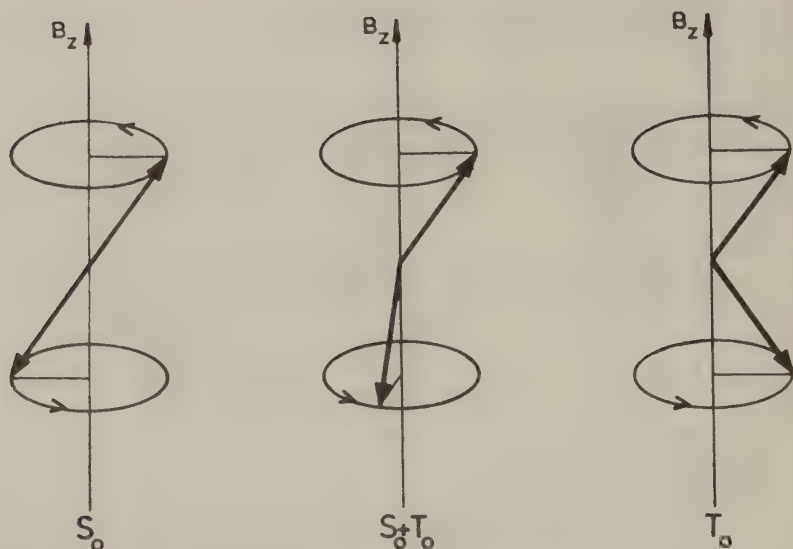


Abb. 4: S_0 - T_0 -Mischung. Der Elektronenspin in Radikal 1 eines im S_0 -Zustand erzeugten Radikalpaars rotiert schneller (höhere Larmor-Frequenz) als der von Radikal 2. Nach einiger Zeit ist der Phasenunterschied von 180° verschwunden, d.h. es wurde ein T_0 -Zustand erreicht. Ein photolytisch im T_0 -Zustand erzeugtes Radikalpaar kann S_0 -Charakter bekommen. Das Bild ist dann von rechts nach links zu lesen.

CIDEP, erzeugt durch den Radikal-Paar-Mechanismus (RPM), läßt sich an einem Vektormodell darstellen.

Es wurde von Syage [90] aufgestellt und betrachtet zwei Phasen im Ablauf des RPM. 1. Phase: Separation des Radikal-Paares, 2. Phase: Wiederbegegnung desselben Paares. Beide Phasen sind durch die Bedingungen ' $J \ll k_j$ ' und ' $J \gg k_j$ ' charakterisiert, wobei J die Austauschwechselwirkung zwischen beiden Spezies und k_j den S_0 - T_0 -Mischungskoeffizienten bezeichnet. Für die Differenz der Präzessionsfrequenzen der Elektronenspinvektoren der Radikale a bzw. b gilt [90],

$$k_i(\text{Hz}) = \nu_a - \nu_b = \frac{1}{2} [(1|2\pi)(g_a - g_b)\gamma_e H_0 + \sum_j^a A_{jI} m_{I,j} + \sum_k^b A_{kI} m_{I,k}]. \quad (12)$$

Der erste Summand stellt die Zeemanwechselwirkung dar, während die beiden letzten Summanden die Beiträge aus der Hyperfeinwechselwirkung beinhalten. Der Austauschwechselwirkungsoperator hat die Form $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. Und in Analogie zum Hamilton-Operator der Hyperfeinwechselwirkung, $A\hat{I} \cdot \hat{S}$, der die Wechselwirkung zwischen Kernspins und Elektronenspins beschreibt, findet zwischen den Elektronenspins des Radikalpaares die Austauschwechselwirkung statt. Dies kann man betrachten als eine Präzession der Elektronenspinvektoren umeinander. Es ist gleichbedeutend einer Rotation um ihre resultierende Achse, die als Austauschwechselwirkungsachse H_e bezeichnet wird [90].

Die Entstehung eines netto CIDEP-Effektes läßt sich wie folgt darstellen.

Das Radikalpaar (RP) befinde sich in einem T_0 -Zustand und zeige keine Hyperfeinwechselwirkung. Während der Separationsphase, $|k_i\rangle \rightarrow |J\rangle$ bildet das äußere Feld H_0 die Quantisierungsachse. Für $g_a > g_b$ findet eine Dephasierung statt ($k_i > 0$). Dieses Verhalten ist in Abbildung 5 dargestellt.

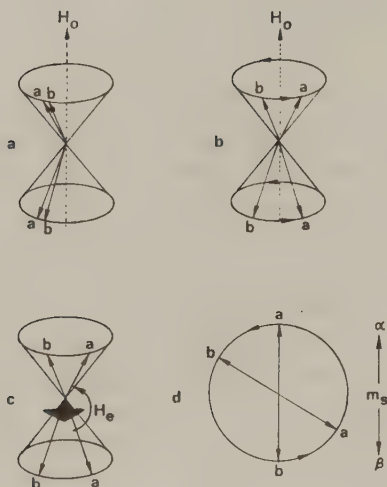


Abb. 5: Vektormodell für Entstehung eines netto CIDEP-Effektes [90]. a) Multiplizität des $RP:T_0$ -Zustand; b) Dephasierung wegen $g_a > g_b$; c) Wiederbegegnung, $|J| \gg |k_i|$ und damit Rotation der Spins um die Achse von H_e (H_e steht senkrecht auf der Papierebene); d) Blick auf die Spinvektoren in Richtung von H_e . Schnellere Rotation der a-Vektoren führt zu einem Überschuß derselben im Zustand $m_s = \alpha$ und zu Emission. Verstärkte Absorption resultiert aus einer Überschußbevölkerung des Radikals b im Zustand $m_s = \beta$.

Die Wiederbegegnung, nach der Separationsphase, ist bestimmt durch eine sehr große Austauschwechselwirkung, $|J| \gg |k_i|$. Die Spins präzedieren um ihr eigenes resultierendes (Austausch-)Feld H_e , das senkrecht aus der Papierebene herausragt (Abb. 5c). Man sieht dann (Abb. 5d), daß Präzession entgegen dem Uhrzeigersinn zu einer Zunahme des Zustandes $m_s = \alpha$ in der Radikalsorte a führt, was ein Emissionssignal zur Folge hat. Eine simultan dazu entstehende Überbevölkerung des Zustandes $m_s = \beta$ von Radikal b gibt zu einer verstärkten Absorption Anlaß. Es entsteht keine Polarisation ohne vorgehende S_0-T_0 -Mischung.

CIDEP als Multipllett-Effekt läßt sich ebenfalls an einem Vektormodell anschaulich erklären.

Als einfachster Fall soll ein Radikalpaar mit einem Proton betrachtet werden. Dieser zeigt eine Hyperfein-Wechselwirkung mit dem Elektronenspin in Radikal a, d.h. $[HR_a \dots R_b]$. Weiter soll gelten, $g_a = g_b$ und positive Wechselwirkungskonstante, $a' > 0$. Die Entwicklung des Polarisations-Effektes erfolgt nach dem gleichen Schema, wie dies im vorigen Abschnitt geschah, nur ist jetzt jeder Kernspinzustand, $m_I = \pm \frac{1}{2}$ (d.h. α, β) einzeln zu betrachten. Wiederum werde das RP im Zustand T_0 gebildet (Abb. 6a) und durchlaufe eine S_0 - T_0 -Mischung (Abb. 6b).

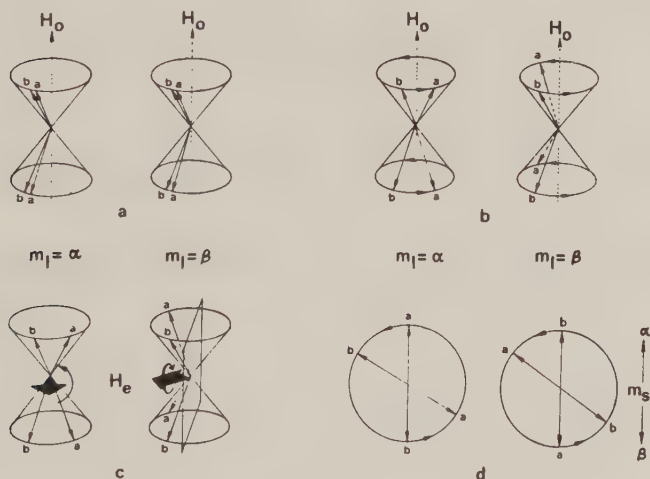


Abb. 6: Vektormodell für CIDEP als Multiplletteffekt [90]. Kernspinzustände $m_I = \alpha$ und $m_I = \beta$ werden separat betrachtet.

Die Hyperfeinwechselwirkung bewirkt, daß für $m_I = \alpha$ die Elektronenspins von Radikal a schneller präzedieren als die

von Radikalsorte b, während für $m_I = \beta$ das umgekehrte Verhalten charakteristisch ist (Abb. 6b). In der Phase der Wiederbegegnung wird die Austauschwechselwirkung die bestimmende Größe. Es erfolgt wieder eine Präzession der Elektronenspins um H_e (Abb. 6c). Der Einfluß der Austauschwechselwirkung beim Zustandekommen von CIDEP wird in Abb. 6d dargestellt.

Läßt man die Projektionen der Spinvektoren entgegen den Uhrzeigersinn laufen, dann erwirbt das Ensemble der Radikalsorte a, das sich im Zustand $m_I = \alpha$ befindet, eine Elektronenspinpolarisation für $m_S = \alpha$. Die dazugehörige EPR-Linie würde emissiv erscheinen. Für die Radikalsorte a, die sich im Zustand $m_I = \beta$ befindet, ergibt sich eine entsprechende Polarisation für $m_S = \beta$, was zu einer verstärkten Absorption der EPR-Linie führt. Umgekehrte Polarisationen erhält man für $a' < 0$. Für die Radikalsorte b sind die Polarisationen im gleichen Sinne zu erwarten. Da jedoch, gemäß obiger Voraussetzungen, nur eine einzige EPR-Linie erscheinen würde, erübrigt sich die Betrachtung eines Multipllett-Effektes.

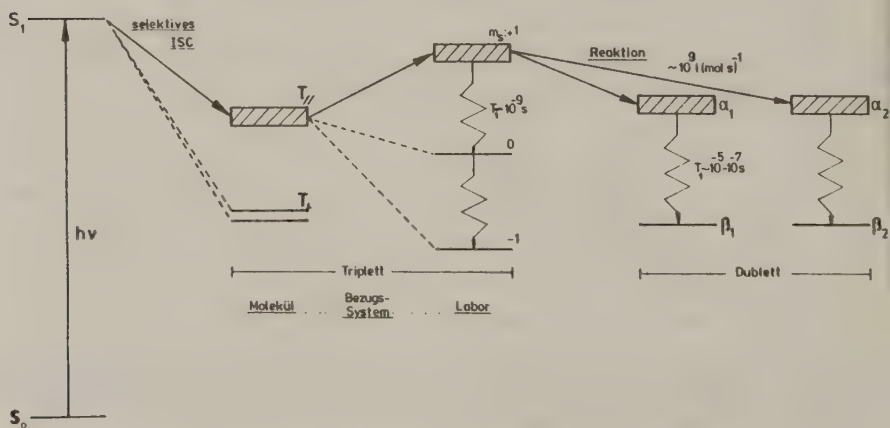


Abb. 7: Der Triplet-Mechanismus. Nach Anregung und selektivem Inter-System-Crossing (ISC) ist im Labor-Koordinaten-System bei Chinonen und Ketonen das $m_S = +1$ Niveau stärker bevölkert. Erfolgt von hier aus eine Reaktion mit Bildung von Dublett-Radikalen und kann diese Reaktion konkurrieren mit der sehr schnellen Spin-Gitter-Relaxationszeit (ca. 1 ns), so wird die Polarisation transferiert.

Polarisationen über den Triplett-Mechanismus laufen wie folgt ab:

Licht wird absorbiert von einem Singulett-System, das in einen angeregten Singulett-Zustand angehoben wird, wie in Abbildung 7 dargestellt.

Es erfolgt nun ein Inter-System-Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand. Im Magnetfeld sind die drei Triplett-Niveaus nicht entartet. So kann nun ein selektives ISC eines der Subniveaus stärker bevölkern. Erfolgt der Zerfall in Dublett-Folgeprodukte in einer Zeit, die kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist, dann wird die Polarisation auf die Dublett-Radikale übertragen. Nur diffusionskontrollierte Reaktionen, wie Transfer von Elektronen oder Protonen, sind genügend schnell und somit die Grundvoraussetzung für das Auftreten des Triplett-Mechanismus.

2.2.3. Photolytische Radikalerzeugung (kontinuierlich/gepulst) im Vergleich

Bei einer kontinuierlichen Radikalproduktion wird die Größe des EPR-Signales durch die erzeugte Radikalkonzentration bestimmt.

Jedes einzelne Radikal generiert ein zeitabhängiges Signal und die detektierte Intensität ist proportional zur Summe der Zeitintegrale der individuellen Signale pro Zeiteinheit.

Polarisationen wurden bisher in drei verschiedenen Varianten nachgewiesen [91].

a) Überlagerungen von Emission und Absorption (E-A), b) reine Emission (E) und c) verstärkte Absorption (A).

In einem (E-A)Spektrum sind die Tieffeldlinien in Emission und die Hochfeldlinien in verstärkter Absorption. Bei kon-

tinuierlicher Erzeugung der Radikale wirkt sich das E-A-Phänomen in einer anomalen Linienintensitätsverteilung aus. Hochfeldlinien erscheinen mit größerer Intensität als die Tieffeldlinien. Hier werden die Emissionssignale durch die Absorptionsanteile überdeckt.

Im ungünstigsten Falle, falls das Zeitintegral über die transiente Absorption gleich groß wie das Zeitintegral der transienten Emission ist, verschwindet das Signal bei kontinuierlichem Nachweis.

Zusatz von Quenchsystemen, die die Radikallebensdauer erniedrigen, ermöglichen unter Umständen eine Detektion von reinen Emissionssignalen [91].

Hier taucht jedoch das Problem der Erzeugung genügend hoher Radikalkonzentrationen auf. Ebenfalls problematisch wird die Generierung entsprechend hoher NMR-Felder für den Nachweis von ENDOR-Signalen. Experimente an solchen Systemen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Vorteile gegenüber der cw-Methode bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie. Allerdings vergrößert sich der apparative Aufwand. Dies betrifft bei der Photolyse sowohl die Strahlungsquelle (gepulst) als auch die Nachweiselektronik, deren Zeitauflösung möglichst klein gegenüber der Zerfallszeit der polarisierten Signale sein sollte.

Bei der gepulsten und zeitaufgelösten Spektroskopie kann man durch geschickte Wahl der Beobachtungsfenster den Charakter des Spektrums entweder auf pure Emission bzw. pure Absorption einstellen und man ist unabhängig von der Bedingung, daß die Radikallebensdauer kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit sein muß. Dies sei an einem Beispiel in Abbildung 8 gezeigt.

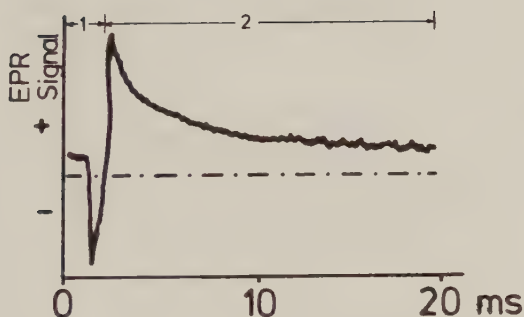


Abb. 8: Zeitabhängiges EPR-Signal bei konstantem Magnetfeld von 1,4 Naphtasemichinon, Pulslänge: 2 ms [91]

Beobachtung in Fenster 1 ergibt Emission, während die Beobachtung in Fenster 2 ein Absorptionssignal ergibt.

Das Emissionssignal klingt mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit ab. Der zeitliche Verlauf des Absorptionssignales wird durch die Lebensdauer des Radikals bestimmt.

Vergleicht man die stationäre Radikalkonzentration bei kontinuierlicher Anregung mit der, die man bei gepulster Erzeugung erhält, so ergibt sich folgende Beziehung:

Zunächst sei angenommen, daß keine Polarisierungseffekte entstehen: Anregung mit einem beliebig kurzen Lichtpuls.

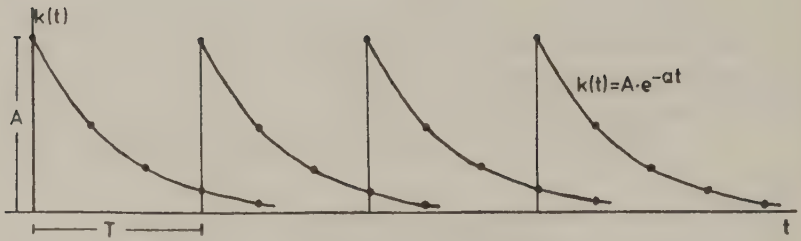


Abb. 9: Zeitliche Abhängigkeit der Radikalkonzentration. Zum Zeitpunkt $t=0$ sind noch Radikalprodukte aus vorhergehenden Pulsen existent. Sie erscheinen in Gleichung (14a) als zweiter, dritter, ..., n -ter Summand. Der Abstand zwischen zwei Pulsen sei T . Die Pulslänge sei beliebig kurz.

Für eine Zerfallskonstante a der Radikale und einen Pulsabstand T erhält man mit den Angaben aus Abbildung 9 folgende Beziehung für die Zeitabhängigkeit der stationären Radikalkonzentration $k(t)$.

$$k(t) = A \cdot e^{-at} + A \cdot e^{-a(t+T)} + A \cdot e^{-a(t+2T)} + \dots + \quad (14a)$$

Obige Gleichung kann man vereinfachen

$$k(t) = A \cdot e^{-at} (1 + e^{-aT} + e^{-a(t+2T)} + \dots) \quad (14b)$$

Der eingeklammerte Term aus (14b) stellt eine geometrische Reihe dar.

$$k(t) = A \cdot e^{-at} \frac{1}{1 - e^{-aT}} \quad (15)$$

Nach erfolgter Mittelwertbildung

$$\overline{k(t)} = \frac{1}{T} \int_0^T k(t) dt \quad (16)$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T \frac{A}{1 - e^{-aT}} \cdot e^{-at} dt \quad (17)$$

erhält man für die mittlere stationäre Radikalkonzentration

$$\overline{k(t)} = \frac{A}{T \cdot a} = A \cdot \frac{\tau}{T} \quad \text{mit } a = \frac{1}{\tau}, \text{ wobei } \tau \text{ die} \quad (18)$$

Lebensdauer der Radikale bedeutet.

Erwartungsgemäß erhält man das Ergebnis, daß die größte Radikalausbeute bei kontinuierlicher ($T \rightarrow 0$) Lichteinstrahlung erzielt wird.

Die Größe des EPR-Signales ist weiterhin durch die Besetzungszahldifferenz Δn für den eingestrahnten Übergang gegeben. Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so gilt für Δn [25]:

$$\Delta n \hat{=} n \frac{\Delta E}{2kT} \quad n = \text{Zahl der Radikale} \quad (19)$$

$$\frac{\Delta E}{2kT} = \text{Boltzmann-Faktor}$$

Die Proportionalität des EPR-Signales zur Zahl n führt zu Problemen der Nachweisempfindlichkeit bei kurzlebigen Radikalen. Wie eingangs bemerkt, gelten diese Betrachtungen für den Fall, daß keine Polarisierungseffekte zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ausgenützt werden. Die Entstehung von polarisierten Spinzuständen soll an einem Modellsystem diskutiert werden.

Das Modellsystem in Abbildung 10 besteht aus 2 Niveaus, mit einem Energieabstand ΔE und den Bevölkerungszahlen N_1 , N_2 . Zwischen beiden Niveaus finden Übergänge, $W_{1,2}$ und $W_{2,1}$ statt. Die endliche Lebensdauer des Systems wird durch die Zerfallskonstante k beschrieben.

Polarisation entsteht durch selektive Bevölkering von Niveau 1 (Emission) bzw. Niveau 2 (verstärkte Absorption).

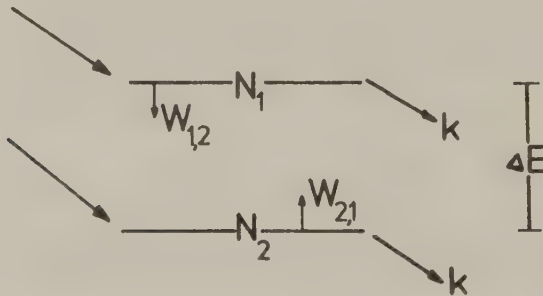


Abb. 10: Schematische Darstellung eines 2 Niveau-Systems. Bevölkerungszahl im oberen bzw. unteren Niveau: N_1 , N_2 . Übergangsraten: $W_{1,2} = W_0 \cdot e^{+\frac{\Delta E}{2kT}}$, $W_{2,1} = W_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$, Zerfallsrate aus beiden Niveaus: k .

Zwei Fälle sollen diskutiert werden:

1. Wurde nur Niveau 2 selektiv bevölkert, dann ergibt sich folgende Kinetik, wie in Abbildung 11 dargestellt. Als Signal tritt zunächst verstärkte Absorption auf, der eine der Boltzmann-Verteilung entsprechende schwächere Absorption folgt. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate bestimmt die Abklingkonstante der verstärkten Absorption, während die Zerfallsrate k den weiteren zeitlichen Verlauf des Signales beschreibt.

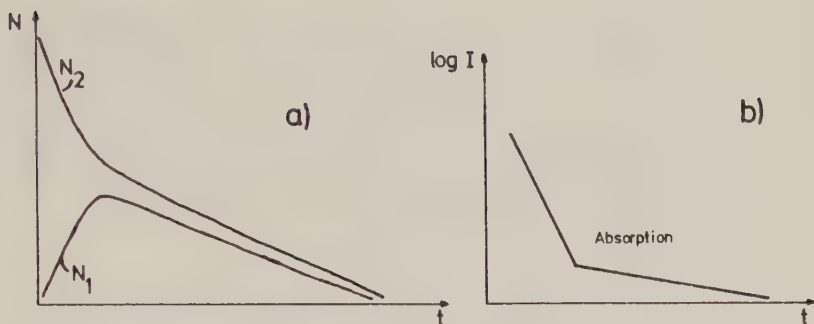


Abb. 11: Ausschließlich das obere Niveau 2 wurde selektiv bevölkert.

a) Zeitlicher Verlauf der Bevölkerungszahlen von N_1 , N_2 . Die Spin-Gitter-Relaxationsrate bestimmt die Kinetik des Systems bis zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichtes, in dem die Bevölkerungszahldifferenz durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist.

b) Darstellung des Verlaufes der Signalamplitude (log-Maßstab) in Abhängigkeit von der Zeit.

2. Wurde nur Niveau 1 selektiv bevölkert, läßt sich die Kinetik des 2 Niveau-Systems wie in Abbildung 12 darstellen.

Das Emissionssignal zerfällt mit einer Zeitkonstante, die durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt ist. Zur Beobachtung eines Signales dieser Art ist Voraussetzung, daß bei Photolyse die Länge des Lichtpulses kleiner als die Spin-Gitter-Relaxationszeit gewählt wird.

Unter der Voraussetzung, daß zur Radikalerzeugung ein beliebig kurzer Lichtpuls eingestrahlt werden kann, ergibt sich für die Signalamplitude A , die proportional zur Besetzungszahldifferenz ΔN ist [35],

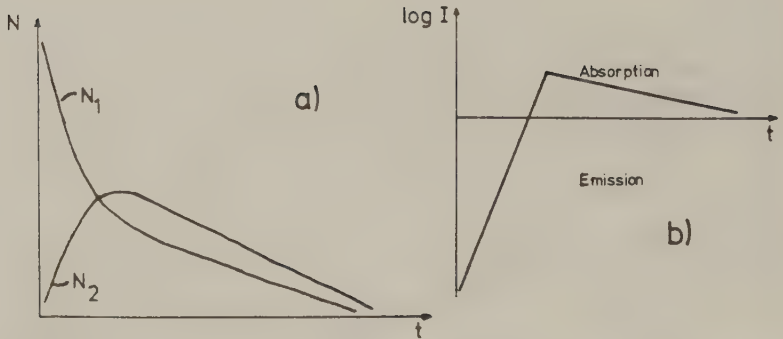


Abb. 12: Darstellung einer selektiven Bevölkering von Niveau 1.
 a) Inversion der Besetzungszahlen klingt mit der Spin-Gitter-Relaxationsrate ab.
 b) Inversion der Besetzungszahlen führt zu einem emissiven Signal, das bei Besetzungszahlgleichheit zu Null wird und im thermischen Gleichgewicht den durch die Boltzmann-Verteilung geprägten Absorptions-Charakter zeigt.

$$A \propto \Delta N \approx N_0 (1 - e^{-(k+2W)t} - \frac{\Delta E}{2kT} \cdot e^{-kT}) \quad (20)$$

Aus Gl. (20) folgt, daß große Signalamplituden für kurze Zeiten nach dem Lichtpuls beobachtet werden können. Bei der experimentellen Durchführung wird ein Pulsexperiment im Gegensatz zur kontinuierlichen Bestrahlung unvorteilhaft, falls die Pulslänge vergleichbar mit $\frac{1}{2W}$ wird (Exponent aus Gl. 20).

Nach einer Abschätzung von Winscom [35] erreicht man bei Verwendung kommerzieller Strahler (verglichen wurde eine 500 W Xe-Lampe mit einer 3 kW-Blitzlampe) im Pulsbetrieb eine Steigerung des Signal-Rausch-Verhältnisses um einen Faktor 30. Limitierend wirkt die Reproduzierbarkeit der Blitzlampenintensität, die bei der obigen Abschätzung mit 15% angesetzt wurde. Der Empfindlichkeitsgewinn ist nur dann voll wirksam, falls die Pulsbreite kleiner als der schnelle Zerfall der Polarisation ist.

3. Beschreibung der Apparatur

Die Experimentieranordnung ging durch Umbauen eines bereits vorhandenen AEG XT 20 EPR-Spektrometers hervor. Übernommen wurde der Magnet und das Netzteil mit Sweepeinrichtung sowie die Temperaturregelung für die Proben. Die benutzten Hochfrequenzgeneratoren, die Mikrowellenbrücke und Lock-in-Verstärker sind kommerzielle Fabrikate.

Alle notwendigen Peripherieeinrichtungen und die Probenköpfe waren Eigenkonstruktionen.

Wichtige Details sind im folgenden beschrieben:

3.1. Probenkopf für stabile Radikale

Ein Zylinder-Resonator vom Typ TM 110, mit eingebautem Solenoid als NMR-Spule, diente als Probenkopf für langlebige Radikale. Seine Konstruktion erlaubte eine genaue Thermostatisierung ($\pm 0,1^\circ$). Als Weiterentwicklung eines bewährten Resonatortypes [34] hatte er einen Bestrahlungsschlot erhalten, so daß eine photolytische Radikalerzeugung in situ möglich war. Die gesamte Resonatorkonstruktion wurde in eine Halterung eingebaut, die ein schnelles und exaktes Justieren zwischen den Polschuhen erlaubte. In die Resonatorhalterung waren die Feldmodulationsspulen vergossen.

Mit einem entsprechenden Treiberverstärker war eine maximale Modulationsamplitude von 2 Gauss am Probenort erreichbar. Ein Blockschaltbild wird in Abb. 13 gezeigt.

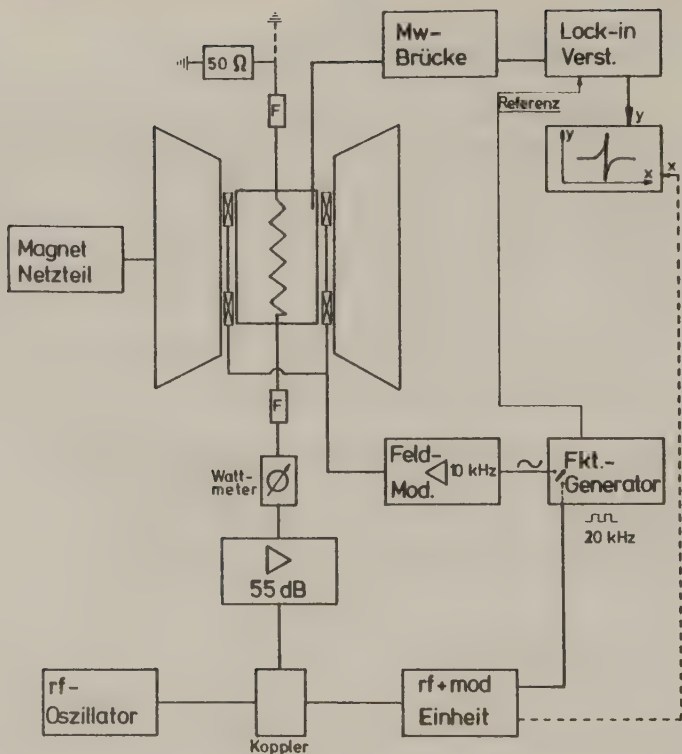


Abb. 13: Blockschaubild des ENDOR-Spektrometers für langlebige Radikalsysteme. Elemente aus dem Schaltbild gekennzeichnet mit F stellen Mikrowellenfilter dar. Wahlweise wurde die NMR-Spule mit $50\ \Omega$ abgeschlossen bzw. im Kurzschluß betrieben. Für die Aufnahme von EPR-Spektren wurde eine sinusförmige Feldmodulation (10 kHz) und für die Registrierung von ENDOR-Spektren eine 20 kHz-Frequenzmodulation (rechteckförmig) benutzt.

3.2. Probenkopf für kurzlebige Radikale, optischer Kanal und Durchflußsystem

Zur Untersuchung kurzlebiger Radikale wurde ein Durchflußsystem aufgebaut. Eine Schlauchpumpe erzeugte eine variable Flußgeschwindigkeit von (20 ml - 200 ml) pro Sekunde. Der Bestrahlungskanal zur photolytischen Radikalerzeugung bestand in allen seinen Abbildungselementen aus Quarz-Mate-

rial. Wie in Abbildung 14 gezeigt, stellte eine 1 kW Hg(Xe)-Lampe die Strahlungsquelle dar, die mit einer Kombination von sphärischen und zylindrischen Linsen im Verhältnis 1 : 3 auf die Probe abgebildet wurde.

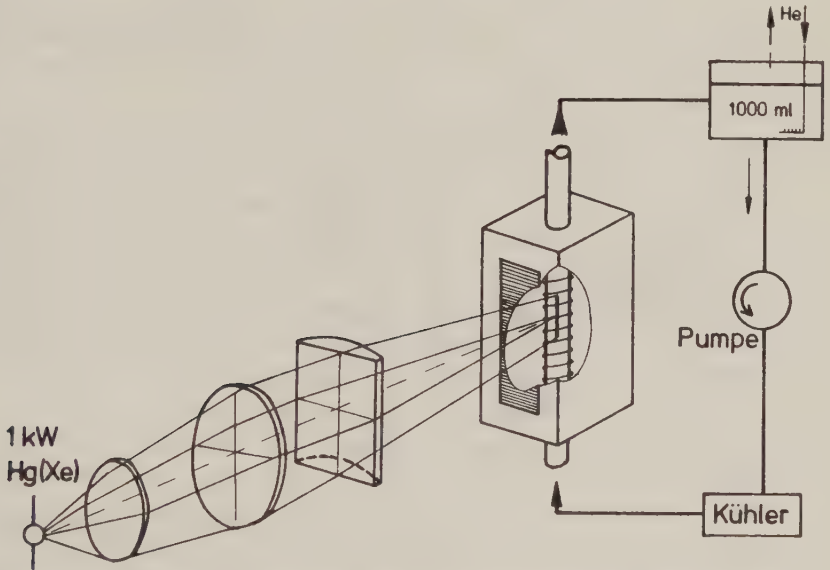


Abb. 14: Darstellung des Bestrahlungskanals, mit schematischer Abbildung des Resonators (Varian-Multipurpose Res.), der NMR-Spule sowie des Pumpsy-
stemes. Der Vorratsbehälter (1000 ml) ist mit einer Vorrichtung (Fritte) ausgestattet, die zur Entfernung des in der Flüssigkeit gelösten Restsauerstoffs diente.

Es wurde ein Varian-Multipurpose-Bestrahlungsresonator benutzt, sein Bestrahlungsfenster weist eine Transmission von 50% auf. Nachträgliche Modifikationen erlaubten den Einbau einer NMR-Spule. Der Vorratsbehälter für die umgepumpte Lösung war mit einer He-Spüleinrichtung (Fritte) ausgestattet, die eine entsprechende Sauerstofffreiheit im Pumpsystem garantierte. Das Blockschaltbild in Abb. 15 enthält einen konventionellen ENDOR-Aufbau mit einem zusätzlichen aktiven Hochpaßfilter (Kemo VBF 4) zur Unterdrückung von niederfre-

quenten Störsignalen, die durch den Pumpmechanismus zustande kamen.

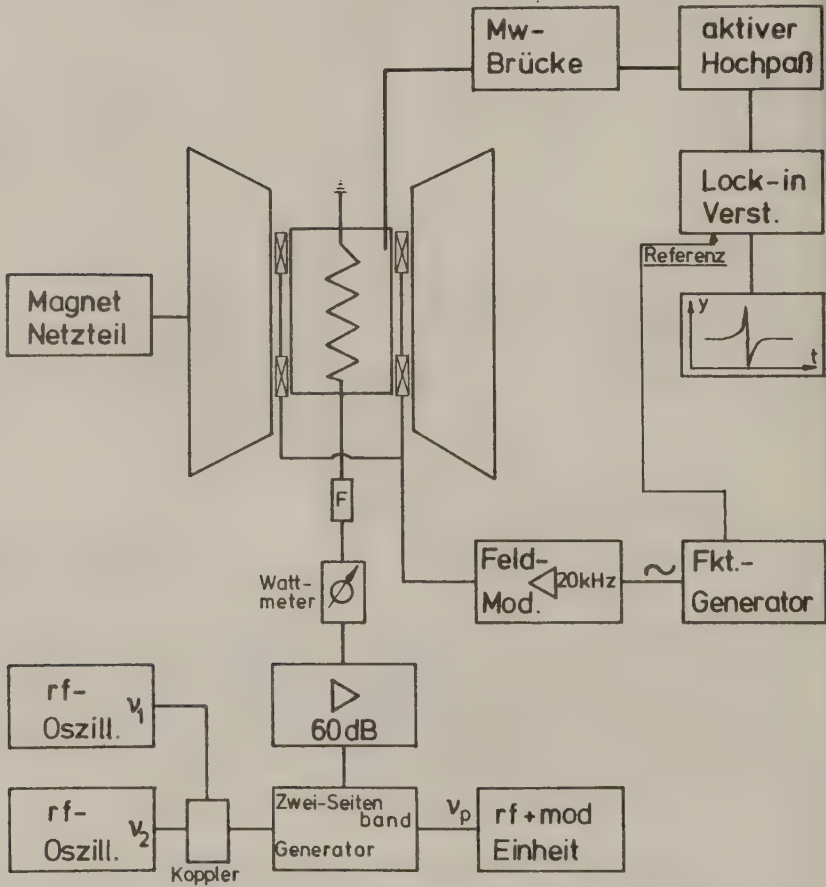


Abb. 15: Blockschaltbild des Spektrometers zur Untersuchung kurzlebiger Radikale. Zwischen Leistungsverstärker (60 dB) und NMR-Spule ist ein Mikrowellenfilter F geschaltet.

4. ENDOR an langlebigen Radikalen

4.1. Kriterien für ENDOR in Lösung an Übergangsmetallkomplexen (am Beispiel eines Chrom (V) - Komplexes)

Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden spielen eine wichtige Rolle in vielen fundamentalen Reaktionen in der Chemie und in der Biologie. Zum besseren Verständnis ihrer Funktionsweise ist es wichtig, Informationen über ihre elektronische Struktur zu gewinnen. Viele dieser Metallkomplexe existieren in einem paramagnetischen Grundzustand, während andere als relativ langlebige Zwischenzustände in chemischen Reaktionsabläufen auftreten. Ein Beispiel hierfür ist die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) über die Oxidationsstufe des Cr(V), dessen elektronische Konfiguration Dublett-Charakter besitzt. Solche Cr(V)-Zwischenstufen spielen eine wichtige Rolle in allen bekannten Oxidationen durch Cr(VI) [51]. Die EPR-Spektroskopie hat in vielen Fällen Beiträge zur elektronischen Strukturaufklärung geliefert, indem sie die Hyperfeinstruktur (hfs) des Metallions und der Ligandenkerne untersuchte [36]. Im Falle von Komplexen niedriger Symmetrie ist das Auflösungsvermögen der EPR nicht ausreichend, weil Hyperfeinwechselwirkungen mit vielen nicht äquivalenten Kernen auftreten, die ein EPR-Spektrum nicht vollständig aufgelöst erscheinen lassen.

Hier bietet sich ENDOR als adäquate Methode an. Bisher konnten jedoch ENDOR-Messungen an TMC's nur an Festkörpern durchgeführt werden [37-44]. Über Experimente in flüssiger Lösung wurde bisher nur eine eigene Arbeit veröffentlicht [63]. Dabei wären diese Untersuchungen besonders aufschlußreich, da in erstarrten Flüssigkeiten kleine Hyperfeinkopplungen der Liganden oft durch anisotrope Linienverbreiterungen überdeckt werden.

Die ENDOR-Spektroskopie wird bereits seit mehreren Jahren erfolgreich zur Untersuchung organischer Radikale in Lösung

angewandt. Dabei konnten neben Protonen-Resonanzen auch EN-DOR-Effekte von einer Reihe anderer Kerne (^2H , ^{13}C , ^{14}N usw.) nachgewiesen werden [18]. Die beobachteten Signale ließen sich in allen Fällen recht gut mit Hilfe der von Freed et al. entwickelten Theorie der magnetischen Mehrfachresonanzen in Lösung beschreiben [14, 17].

Deshalb erschien es als sehr interessant zu überprüfen, ob man die Erfahrungen und die Theorien, die man an organischen Molekülen gewonnen hatte, auch auf Übergangsmetallkomplexe anwenden kann, um die Hyperfeinstruktur der Längenkern zu untersuchen.

Als Modellsubstanz wurde das Chromyl-Äthylenglykol-Anion ausgewählt, dessen Strukturformel in Abbildung 17 gezeigt wird.

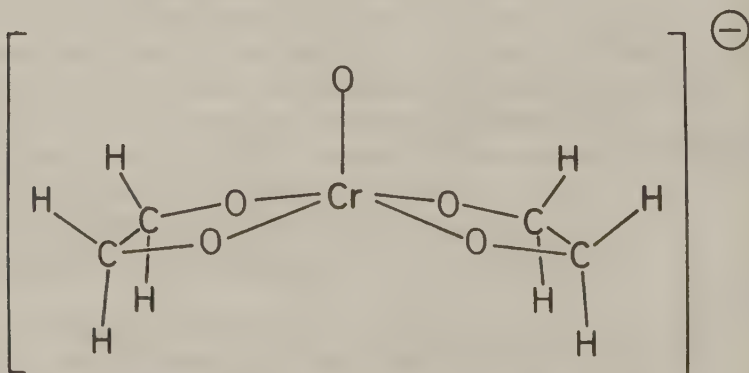


Abb. 17: Struktur des Chromyl-Äthylenglykol-Anion

Folgende Kriterien bestimmten die Auswahl dieses Komplexes:

- a) Als Basis für die ENDOR-Experimente konnte eine frühere Arbeit dienen [48]. Durch EPR-Untersuchungen und ausführliche MO-Rechnungen von Winscom konnte ein guter Einblick in die Hyperfeinwechselwirkungs-Parameter gewonnen werden.
- b) Eine Analyse der EPR-Resultate aus [48] verhieß gute Aussichten für erfolgreiches Lösungs-ENDOR. Wichtig war

erstens die Sättigbarkeit der EPR-Signale. Die Elektronen-spin-Relaxationsraten sind bei dieser Substanz kleiner als in anderen Metallkomplexen. Hierzu trägt der g-Faktor bei, der sehr nahe am Wert des freien Elektrons liegt und nur eine sehr kleine Anisotropie zeigt. Zweitens, nur ^{53}Cr mit einer natürlichen Häufigkeit von $\approx 10\%$ besitzt ein magnetisches Moment.

4.1.1. Probenpräparation

Der Chromyl-Äthylenglykol-Komplex [50, 51] wurde durch Lösen von Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in Äthylenglykol (1 g pro 10 ml) und anschließender Verdünnung in Äthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) präpariert. Die Verdünnung mit Äthanol war wichtig, um die Mikrowellendämpfung durch die Probe im Resonator möglichst gering zu halten. Äthanol mischt sich mit Äthylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) in jedem Verhältnis und ermöglicht Lösungs-ENDOR bei tieferer Temperatur als in reinem Äthylenglykol (Gefrierpunkt 260 K) (Gefrierpunkt von Äthanol: 158 K), wie sie zur Erzielung eines optimalen ENDOR-Effekts notwendig war (siehe Theorieteil).

Für die Probenvorbereitung erfolgte unter Feinvakuumabschluß eine Trocknung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (krist. reinst. Merck) über mehrere Stunden. Nach einer Destillation fand Äthanol (Uvasol, Merck) seine Lagerung am Hochvakuumumpstand über einem Molekularsieb (3 Å). Äthylenglykol wurde in der höchsten Reinheitsstufe (pro analysi, Merck) verwendet. Die Probenpräparation fand unter Hochvakuumbedingungen ($\approx 10^{-5}$ torr) am Pumpstand statt.

Das Probengefäß (Duranglas) mit zwei Seitenarmen und Meßkappillare wurde zunächst unter Hochvakuumbedingungen ausgeheizt und anschließend mit Probensubstanz ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (in einem Seitenarm) beschickt. Während der Reaktion zwischen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ mußte als Reaktionsnebenprodukt entstehendes H_2O laufend abgepumpt werden, denn es verkürzt

die Lebensdauer der Oxidationszwischenstufe von Cr(V) [53]. Äthanol zur Verdünnung konnte danach in den 2. Seitenarm überdestilliert und entgast werden. Unter Hochvakuumbedingungen präparierte und abgeschmolzene Proben waren bei Temperaturen von 250 K über ein Jahr lagerfähig, ohne daß ein nennenswerter Abfall der ENDOR-Signale zu verzeichnen war. Konzentrationsvariationen ließen sich auch bei abgeschmolzener Probe durch Destillation von Äthanol innerhalb des Probengefäßes (mit Seitenarm) vornehmen.

4.1.2. Diskussion der experimentellen Resultate

Durch Vergleich der EPR-Signalintensitäten der Meßprobe mit dem Signal eines Rubin-Einkristalles wurde die Radikalkonzentration in der Probe bestimmt [49]. Die Meßwerterfassung sowie die notwendige Doppelintegration des EPR-Signales erfolgte ("on-line") über einen Laborrechner vom Typ hp 21 MX. Eine wässrige MnSO_4 -Lösung mit definierter Spinkonzentration diente zur Eichung des Rubinsignales. Die erreichbare Genauigkeit für die Bestimmung der Radikal-Konzentration der Chromylprobe lag bei $\pm 30\%$. Dieser große Fehler wird hauptsächlich durch das kleine Signal-Rausch-Verhältnis (bei sehr niedrigen Probenkonzentrationen von 10^{-4} - 10^{-5} mol pro Liter) verursacht.

Protonen-ENDOR-Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Mikrowellen- und NMR-Leistungen aufgenommen. Ein typisches ENDOR-Spektrum wird in Abbildung 17 gezeigt.

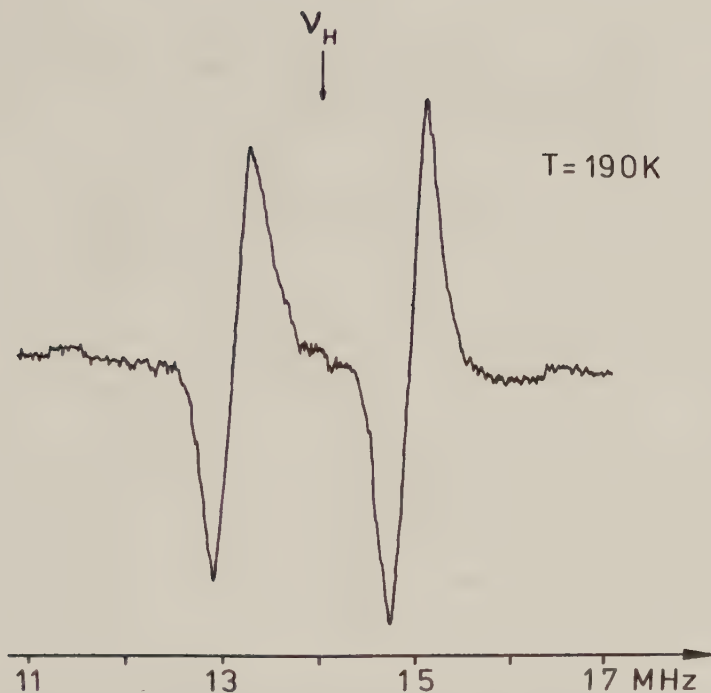


Abb. 17: Protonen-ENDOR-Spektrum des Chromyl-Komplexes bei optimalen Bedingungen registriert.
 Mikrowellen-Leistung: 180 mW
 NMR-Leistung: 200 W
 Proben temperatur: 190 K

In allen Fällen konnte nur eine einzige Hyperfeinkopplung der Protonen von $(1,74 \pm 0,02)$ MHz aufgelöst werden. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit EPR-Untersuchungen [48], die eine Äquivalenz aller 8 Protonen (innerhalb der Linienbreite) ergaben. Die ENDOR-Signalamplituden und die Linienbreiten in Abhängigkeit von der Proben temperatur werden in Abb. 18 gezeigt.

Das maximale ENDOR-Signal ließ sich bei einer Temperatur von $T \approx 193\text{ K}$ erreichen. Als bestimmende Relaxationsrate ist hier hauptsächlich die Rotationsdiffusion beteiligt und kein

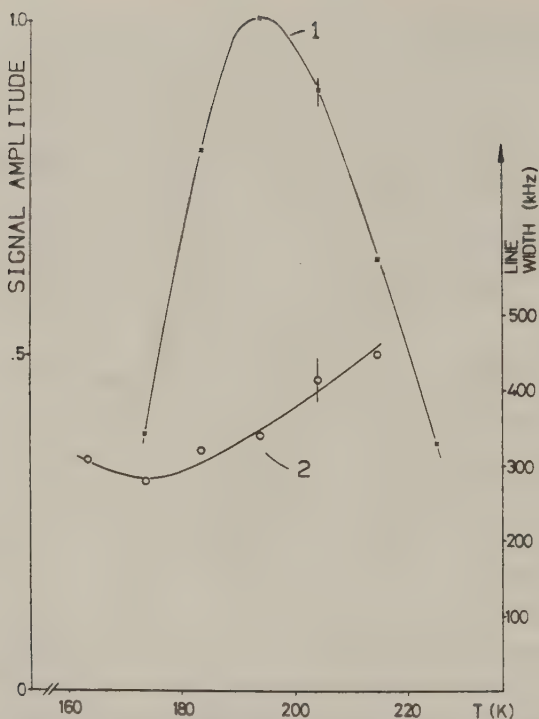


Abb. 18: Verlauf der experimentellen ENDOR-Signalamplituden (Kurve 1) und der Linienbreiten (Kurve 2) als Funktion der Temperatur. (Der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, Äthanol, liegt bei ca. 158 K.)

Austausch. Bei einer gemessenen Spinkonzentration von $\approx 1 \times 10^{-4}$ mol/Liter ergäbe sich eine Heisenberg-Austauschfrequenz ω_{HE} von 3 kHz [18], die man gegenüber allen anderen Relaxationsraten vernachlässigen kann. Bei höheren Konzentrationen, wo Heisenberg-Austausch immer noch vernachlässigt werden kann ($\omega_{HE} \approx 20$ kHz bei 10^{-3} mol/Liter), wird ein starker Abfall der Signalamplitude registriert. Dies kann nur mit einer zunehmenden Elektron-Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Cr(V)-Komplex und anderen paramagnetischen Produkten in der Reaktionskette, z.B. dem Cr(III)-Komplex, erklärt werden [51].

Es sollte erwähnt werden, daß wegen des Chrom(III)-Komplexes, der in einem Quartett-Grundzustand vorliegt, die optimale Konzentration für ENDOR am Chrom(V)-Komplex niedriger liegt als bei organischen Dublett-Radikalen [63].

Über die Einstein-Debye(ED)-Beziehung [18]

$$\tau_R = V_{\text{eff}} \cdot \eta / kT \quad (21)$$

η = Viskosität

V_{eff} = effektives Molekylvolumen

läßt sich die optimale Rotations-Korrelationszeit, $\tau_R^{\text{opt(ED)}}$ berechnen. Für die Abschätzung des Molekylvolumens wurde angenommen, daß es eine ellipsoidale Gestalt besitzt mit Halbachsen von $a = 4$, $b = 3$ und $c = 2 \text{ \AA}$, die aus Standardbindungslängen und van der Waals Radien bestimmt wurden. Daraus folgt ein effektives Volumen, $V_{\text{eff}} = 100 \text{ \AA}^3$ und eine Rotations-Korrelationszeit $\tau_R^{\text{opt(ED)}} = (0,7 \pm 0,2) \text{ ns}$ (bestimmt für $T_{\text{opt}} = 193 \text{ K}$).

Theoretisch bekommt man für ein einzelnes Proton einen τ_R^{opt} -Wert, der mit den magnetischen Eigenschaften des Komplexes verknüpft ist [18].

$$\tau_R^{\text{opt(theor)}} \approx 200 (B/TR A_H^2)^{0.44} \text{ ns} \quad (22)$$

A_H = dipolarer Teil des ^1H hfs Tensors (spurlos) in MHz
 B = Konstante, die die Spin-Rotations-Wechselwirkung beschreibt

Für den Fall von mehreren äquivalenten Protonen [12] muß der Ausdruck $\text{Tr} A_H^2$ in Gleichung (22) multipliziert werden mit $\langle |I \pm| \rangle_{\text{av}}^2$. Dies ist das mittlere Quadrat des Übergangsmatrixelementes, das korrekt über alle Spingruppen gewichtet

werden muß. Es folgt, daß $\langle |I_{\pm}|^2 \rangle_{av} = n$, wobei n die Zahl der äquivalenten Protonen darstellt [18].

Im vorliegenden Falle muß auf der rechten Seite von Gleichung (22) ein zusätzlicher Faktor $8^{-\frac{1}{2}}$ ($\approx 0,35$) hinzugefügt werden. Den Wert für $\text{Tr} A_H^2$ gewinnt man durch Informationen aus dem EPR-Experiment [48], wonach ca. 90% der ungepaarten Elektronenspindichte am Cr-Ion lokalisiert ist. Deshalb ist es gerechtfertigt, für die Berechnung von A_H eine Punkt-Dipol-Näherung zu verwenden. Benutzt man die geometrische Konfiguration aus Abb. 17 und legt Standard-Bindungslängen zugrunde, dann erhält man für jedes Proton $\text{Tr} A_H^2 \approx 21 \text{ MHz}^2$.

Der Wert von B läßt sich innerhalb eines Fehlers von 50% aus dem g -Tensor des Komplexes bestimmen [18].

$$B \approx \frac{1}{2} \text{Tr} (\hat{g} - g_e \mathbf{1})^2 \quad (23)$$

Aus dem experimentell bestimmten g -Tensor [48] ergibt sich ein Wert $B = 8 \times 10^{-4}$. Bestimmt man $\tau_{\text{opt}}^{\text{(theor)}}$ aus den abgeschätzten Werten für $\text{Tr} A_H^2$ und B sowie unter Berücksichtigung des Faktors $8^{-\frac{1}{2}}$, so erhält man aus Gleichung (22).

$$\tau_R^{\text{opt}}(\text{theor}) \approx 0,9 \text{ ns} \pm 25\%$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung aus der Einstein-Debye-Beziehung. Untersuchungen der ENDOR-Linienbreiten als Funktion der NMR-Feldstärke ergaben, nach Extrapolation auf Mikrowellenfeldstärke Null, die folgenden Relaxationszeiten bei optimaler Temperatur T_{opt} (unter der Annahme homogener Linienverbreiterung und für $\langle |I_{\pm}|^2 \rangle_{av} = 8$ bei der Bestimmung von T_{1n}^{eff}) [12].

$$T_{1n}^{\text{eff}} = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ s}$$

$$T_{2n} = (7,0 \pm 0,7) \times 10^{-7} \text{ s}$$

Der Fehler von T_{1n}^{eff} ist hauptsächlich abhängig von der Ungenauigkeit bei der Messung des NMR-Feldes am Probenort. Der

Wert von T_{2n} ergibt eine ungesättigte Linienbreite von 260 kHz. Die gemessene T_{2n} -Relaxationszeit ist nahezu gleich der Elektron-Spin-Gitter-Relaxationszeit, die hauptsächlich durch die Spin-Rotations-Wechselwirkung bestimmt ist, $T_{1e} = (2B/\tau_R)^{-1}$ [18].

Setzt man $B = 8 \times 10^{-4}$ und $\tau_R = 0,7$ ns ein, dann ergibt sich $T_{1e} = 5 \times 10^{-7}$ s.

Da $T_{2n} \approx T_{1e}$, kann man schließen, daß die ENDOR-Linien im wesentlichen durch Elektron-Spin-Gitter-Relaxation homogen verbreitert sind. Nach Referenz [18] lassen sich die optimalen Mikrowellen- und NMR-Feldstärken abschätzen:

$$H_e^{\text{opt}} \approx 0,3 (B \cdot \text{Tr}_H^2 \langle |I_{\pm}| \rangle_{av}^2)^{\frac{1}{2}} \text{ Gauss} \quad (24a)$$

$$H_n^{\text{opt}} \approx 100 (B \cdot \text{Tr}_H^2)^{\frac{1}{2}} \text{ Gauss} \quad (24b)$$

$$(\text{Tr}A^2 \text{ in MHz}^2)$$

Es sei erwähnt, daß in erster Ordnung das gemittelte Übergangsmoment (proportional $\langle |I_{\pm}| \rangle_{av}^2$) in Gleichung (27b) nicht erscheint. Deshalb ist H_e^{opt} unabhängig von der Zahl der äquivalenten Kerne, die an einem NMR-Übergang beteiligt sind. Setzt man die Werte von B und $\text{Tr}A_H^2$ in die Gleichungen (24) ein, so erhält man $H_e^{\text{opt}} = 110$ mG, $H_n^{\text{opt}} = 13$ G.

Legt man eine maximal erreichbare NMR-Leistung von 500 W zugrunde, die einer oberen Grenze von etwa 20 G_{rot} von H_n entspricht, so erhält man:

$$\text{Tr}(\hat{g} - g_e 1)_{\text{max}}^2 = 2 \times 10^{-3} \quad (25a)$$

$$\text{Tr}A_{\text{max}}^2 = 50 \text{ MHz}^2 \quad (25b)$$

(Bei den obigen Berechnungen wurde in Gl. 25a der Wert von $\text{Tr}A^2$ und in Gl. 25b der Wert von B des Chromylkomplexes zugrunde gelegt.)

Für den Fall eines isotropen g-Tensors und eines achsensymmetrischen A-Tensors entsprechen diese Werte einem maximalen g-Shift $|g-g_e|_{\max}$ von 0,03 oder einer maximalen Anisotropie von $|A_{\parallel} - A_{\perp}|_{\max} = 8 \text{ MHz}$.

In vielen Fällen wird ENDOR-in Lösung an Stickstoffkernen in Übergangsmetallkomplexen nur sehr schwer möglich sein, da man hier Werte von $\text{Tr}A^2 \geq 100 \text{ MHz}^2$ beobachtet hat. Die Bedingung für $\text{Tr}A_{\max}^2$ (28b) wird noch schwerer zu erfüllen sein, wenn das magnetische Moment des Metallions von Null verschieden ist. Dann darf die Spindichte am Zentralion nur sehr klein sein oder der g-Shift muß vergleichsweise kleiner sein als der des Chromylkomplexes.

Dies soll an einem Beispiel gezeigt werden:

Angenommen $\text{Tr}A^2 = 4000 \text{ MHz}^2$, dann sollte der g-Shift $|g-g_e|_{\max}$ nicht größer sein als 0,003 (für $B = 2 \times 10^{-5}$). Diese Bedingung ist in Übergangsmetallkomplexen sicher nur sehr selten erfüllt.

Eine weitere Erschwerung taucht auf, falls eine nennenswerte Quadrupolkopplung der Liganden oder der Metallionen vorliegt. Diese erzeugt eine zusätzliche Kernspin-Gitter-Relaxation.

Bei den vorangegangenen Betrachtungen wurde eine Anisotropie des g-Tensors nicht berücksichtigt. Sie verursacht eine zusätzliche Elektron-Spin-Relaxation über die Modulation der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung. Man kann jedoch zeigen, daß die damit verbundene Relaxationsrate w_e^g ($g = g\text{-Tensor}$) in der Regel etwa 5% der Spin-Rotations-Relaxationsrate w_e^{SR} ist und deshalb vernachlässigt werden kann.

4.1.3. Zusammenfassung und Vorschläge weiterer Übergangsmetallkomplexe für ENDOR in Lösung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Übergangsmetallkomplex untersucht, der aufgrund seines statischen Spin Hamilton Operators als Modells substanz für Lösungs-ENDOR als sehr geeignet erschien. Wie es sich bisher zeigte, ist dieser Komplex die erste Modells substanz, an der ENDOR-Experimente in dieser Molekülklasse mit Erfolg durchgeführt wurden.

Arbeitet man mit Probenkonzentrationen von $\leq 10^{-4}$ mol pro Liter, kann man Heisenberg-Austausch und Dipol-Dipol-Wechselwirkung (zwischen 2 Radikalen) ausschließen.

Die verbleibenden Relaxationsprozesse, verursacht durch (rotatorische) Brown'sche Diffusion, beinhalten im allgemeinen Beiträge von Spin-Spin-Wechselwirkungen und von Zeeman-, Hyperfein- und Quadrupoltermen des Spin-Hamilton Operators. Im vorliegenden Falle des Chromyl-Komplexes sind nur Beiträge von der Spinrotations-Wechselwirkung und vom dipolaren Hyperfeinterm des Liganden wichtig, da der g-Tensor nahezu isotrop ist und ^{52}Cr keinen Kernspin besitzt.

Auf der Basis dieser Überlegungen ergab sich für die optimale Korrelationszeit τ_R^{opt} (maximales ENDOR-Signal) ermittelt aus den Parametern des statischen Spin-Hamilton-Operators, eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die über die Einstein-Debye-Beziehung bestimmt werden konnten.

Eine ebenfalls sehr gute Bestätigung durch das Experiment fanden die für optimales ENDOR aus Wechselwirkungsparametern ermittelten Mikrowellen- und NMR-Feldstärken.

Mit Hilfe der Testsubstanz konnten für verschiedene Parameter des Spin-Hamilton-Operators Kriterien aufgestellt werden, die für eine erfolgreiche Durchführung von ENDOR in Lösung erfüllt werden müssen. Vorausgesetzt, man kann für ein

gegebenes Molekylvolumen durch Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und entsprechender Temperatur den optimalen Wert für τ_R^{opt} einstellen, dann gibt es aus der Klasse der Übergangsmetallkomplexe, die einen Dublett-Grundzustand besitzen, einige Komplexe, für die ENDOR in Lösung möglich sein sollte. Dies soll im folgenden diskutiert werden.

Komplexe, die aus der ersten Reihe der Übergangsmetall-Ionen gebildet werden, lassen sich in zwei Gruppen einteilen.

1. Übergangsmetalle, deren Kerne kein magnetisches Dipolmoment besitzen ($I = 0$).
2. Übergangsmetalle, deren Kerne ein von Null verschiedenes magnetisches Dipolmoment besitzen ($I \neq 0$).

Zur ersten Gruppe gehören Ti, Cr, Fe und Ni. Hier ist die typischerweise recht große Hyperfein-Anisotropie des Metallions nicht vorhanden, so daß eine kleine Abweichung des g-Tensors von $g_e.1$ noch zugelassen werden kann.

In der zweiten Gruppe hat man wegen $I \neq 0$ mit einer Metall-Hyperfein-Wechselwirkung zu rechnen. Dies macht eine strengere Erfüllung der Kriterien für den g-Tensor notwendig.

Für beide Gruppen gilt, daß die Abweichung von $g_e.1$ stärker wird für die schwereren Elemente. So ist zum Beispiel die Spin-Bahn-Kopplung für Cu(II) etwa um einen Faktor 6 größer als die von Ti(III).

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen sollte ENDOR in Lösung an Komplexen, die durch Ti und Cr gebildet werden, am besten zugänglich sein. Dagegen werden Komplexe, die Co als Zentralion (^{59}Co , $I = \frac{7}{2}$) oder Cu ($^{63,65}\text{Cu}$, $I = \frac{3}{2}$) enthalten, am wenigsten geeignet sein.

Als Beispiel aus der ersten Gruppe bietet sich der Titan-Komplex $\text{Ti(III)H}_2(\text{cp})_2.\text{MgCl}$ ($\text{cp} = \text{cyclopentadienyl}$) an, von

dem ein B-Wert (Gleichung (26)) von $B = 2 \times 10^{-4}$ errechnet wurde [52].

Weiter gibt es zu diesem Komplex analoge Verbindungen, die verschiedene Halogene enthalten und bei denen Mg durch Al substituiert worden ist. Denkbar wäre ENDOR auch an Aryl-Titan(III)-Komplexen, z.B. $\text{Ti(III)(C}_6\text{H}_8\text{).cp}$ [53], mit $B \approx 2,2 \times 10^{-3}$.

Ebenso bieten sich Aryl-Cr(I)-Komplexe an, wie zum Beispiel $\text{Cr(C}_6\text{H}_6\text{)}_2^{+1}$ [Ref. 54 und 55] mit $B = 1,6 \times 10^{-3}$ und seine Methyl-substituierten Analoga [55]. Ein anderer Typ eines Chrom(I)-Komplexes, $[\text{Cr(CN)}_5\text{NO}]^{3-}$, $B = 9 \times 10^{-4}$ [56] liegt auch im Bereich des Möglichen. Voraussetzung ist allerdings, daß sein Grundzustand Dublett-Charakter trägt.

Analoge Formationen zum Chromyl-Komplex, ebenfalls mit der Oxidationsstufe des Cr(V), wurden ausführlich von Garifjanov et al. dokumentiert [50].

Es sollte noch erwähnt werden, daß $(\text{CrOCl}_4)^{+1}$ [57] auch noch in den akzeptablen Bereich für B fällt, hier liegt B bei $B = 5 \times 10^{-4}$. Ein anderes interessantes Beispiel mit der Oxidationsstufe des Cr(V) wäre $\text{Cr(S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_3^{+1}$ mit $B = 1,5 \times 10^{-4}$ [58].

Von den schwereren Elementen aus der ersten Gruppe sind kaum passende Konfigurationen zu finden, obwohl ohne Zweifel auch hier Ausnahmen existieren. Ein Eisenkomplex $[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}]^{3-}$ [Ref. 59] mit $B = 1,7 \times 10^{-3}$ oder Ni(pc)^{-1} (pc = phthalocyanine) [60] mit isotropen g-Faktoren bieten sich an, deren Werte so nahe bei g_e liegen (weil das ungepaarte Elektron hauptsächlich ein Orbital mit Ligandencharakter besetzt), daß der zu erwartende B-Wert für ENDOR-Experimente in den zulässigen Bereich fallen müßte.

Von Komplexen, die Kerne aus der zweiten Gruppe (V, Mn, Co, Cu) enthalten, existieren nur wenige mögliche Exemplare.

Gute Bedingungen für ENDOR-Experimente an diesen Komplexen liegen vor, falls das ungepaarte Elektron hauptsächlich am organischen Liganden lokalisiert ist.

Analog zum $\text{Ni}(\text{pc})^{-1}$ -Komplex, der schon diskutiert wurde, bieten sich die Komplexe $\text{Co}(\text{pc})^{2-}$, $\text{Co}(\text{pc})^{4-}$ und $\text{Cu}(\text{pc})^{2-}$ aus Ref. [60] und $\text{Cu}(\text{pc})$ [61] an.

Aus den gleichen Gründen sollten Beispiele von O_2 -Addukten von kobalthaltigen Schiff'schen Basen, von denen bekannt ist, daß die Hyperfein-Kopplung des Co sehr klein und fast isotrop [62] ist, ebenfalls geeignete Kandidaten sein.

4.2. ENDOR und TRIPLE Untersuchungen an stabilen Nitroxid-Radikalen

4.2.1. ^1H -ENDOR und TRIPLE an Dianisylnitroxid

Wie bereits in der Einführung dargelegt, ist es ein Ziel dieser Arbeit, vorhandene ENDOR-Theorien an Modellsystemen zu erproben.

Eine dieser Modellsubstanzen ist Dianisylnitroxid (DANO), seine Strukturformel ist aus Abbildung 19 ersichtlich.

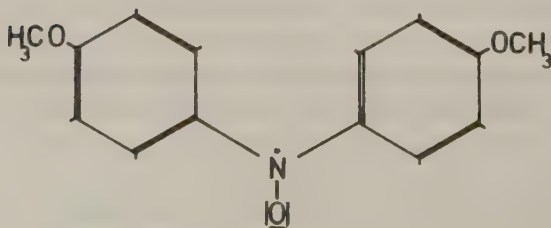


Abb. 19: Strukturformel des Dianisylnitroxid (DANO)

4.2.1.1. Probenpräparation

Als Lösungsmittel diente Toluol (Uvasol, Merck). Nach sorgfältiger Trocknung und Destillation wurde das Lösungsmittel am Hochvakuumumpstand über dem Trockenmittel (flüssige Na/K-Legierung) aufbewahrt. Die Ausgangssubstanz (DANO) wurde in einen Seitenarm eines Probengefäßes (Duran) gebracht und dieses anschließend am Hochvakuumumpstand evakuiert. Nach Überdestillation und Entgasen des Lösungsmittels wurde das Probengefäß (Innendruck: $<10^{-5}$ torr) abgeschmolzen. Durch Lösungsmittel-Destillation konnte die Probenkonzentration zur Einstellung optimaler ENDOR-Bedingungen variiert werden.

4.2.1.2. Diskussion der experimentellen Resultate

In Abbildung 20 wird ein EPR-Spektrum von DANO gezeigt.

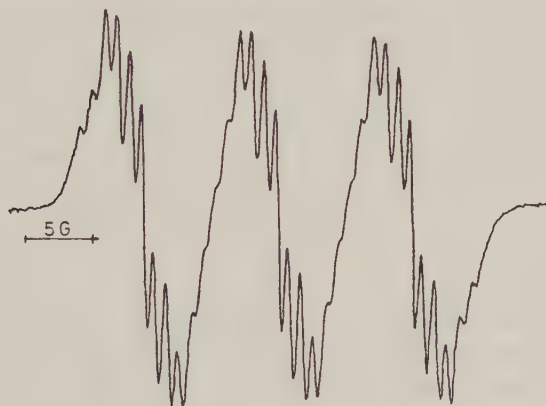


Abb. 20: EPR-Spektrum von DANO (10^{-4} mol pro Liter) gelöst in Toluol bei Raumtemperatur

Es zeigt das charakteristische Triplet des Stickstoffisotopes ^{14}N und eine nur teilweise aufgelöste Hyperfeinstruktur der Protonen, deren Kopplungen innerhalb der EPR-Linien-

breite liegen. Das Vorzeichen der ^{14}N -Kopplung bestimmt man aus der Unsymmetrie der Linienbreiten. Im obigen Beispiel ist der Hochfeld-EPR-Linie die größte Linienbreite zuzuordnen. Dieser Effekt hängt von Anisotropien des g-Tensors und der Hyperfeinwechselwirkung ab und ist temperaturabhängig. Durch folgenden Ausdruck lassen sich die Linienbreiten angenähert berechnen [24]:

$$1/T_2 = A + Bm_I + Cm_I^2 \quad (26)$$

Nach Gl. (26) setzen sich die Linienbreiten der ungesättigten Hfs-Komponenten eines EPR-Spektrums aus drei Anteilen zusammen, von denen das Produkt $B \cdot m_I$ aus (26) die Unsymmetrie des EPR-Spektrums bewirkt. Der Koeffizient B ist auf einen kombinierten Effekt der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung und des anisotropen g-Tensors zurückzuführen. Durch Analyse der Linienbreiten ist es möglich, auf das Vorzeichen der isotropen Kopplung zu schließen. Ist zum Beispiel B negativ, so besitzt die Komponente, die zu $m_I = -\frac{1}{2}$ gehört, die größere Breite. Wird im EPR-Spektrum die breitere Komponente bei hohem Feld gefunden (wie dies in Abbildung 20 der Fall ist), so ist der Kopplungsparameter positiv [25].

Das in Abbildung 21 gezeigte ^1H -ENDOR-Spektrum von DANO gibt drei aufgelöste Protonenkopplungen wieder, die nach Analysen aus EPR-Messungen [92] folgenden Molekülpositionen zugeordnet werden können.

- a_1 (Methoxy-Gruppe): $(0,70 \pm 0,05)$ MHz
- a_2 (meta-Protonen) : $(2,10 \pm 0,15)$ MHz
- a_3 (ortho-Protonen): $(5,50 \pm 0,38)$ MHz



Abb. 21: ^1H -ENDOR-Spektrum von DANO. $T = 170\text{ K}$
Mikrowellenleistung: 120 mW, RF-Leistung: 100 W

Die relativen Vorzeichen der Kopplungen sind dem general TRIPLE Spektrum (Abb. 22) zu entnehmen [34].

Aus NMR-Messungen folgt, daß das absolute Vorzeichen der ortho-Protonen positiv ist [64].

Im general TRIPLE Spektrum (Abb. 23) zeigen die Linien der meta-Protonen und die der Methoxy-Gruppe gleiches Intensitätsverhalten. Den entsprechenden Hyperfeinkopplungen wird daher ein negatives Vorzeichen zugeordnet.

Man erhält somit folgende Kopplungen inklusive Vorzeichen:

- | | | |
|----------------|---|-------|
| a | $(^{14}\text{N}) = (+28,0 \pm 0,1)\text{ MHz}$ | [92] |
| a ₁ | (Methoxy-Gruppe) = $(-0,7 \pm 0,05)\text{ MHz}$ | (27a) |
| a ₂ | (meta-Protonen) = $(-2,1 \pm 0,15)\text{ MHz}$ | (27b) |
| a ₃ | (ortho-Protonen) = $(+5,5 \pm 0,35)\text{ MHz}$ | (27c) |

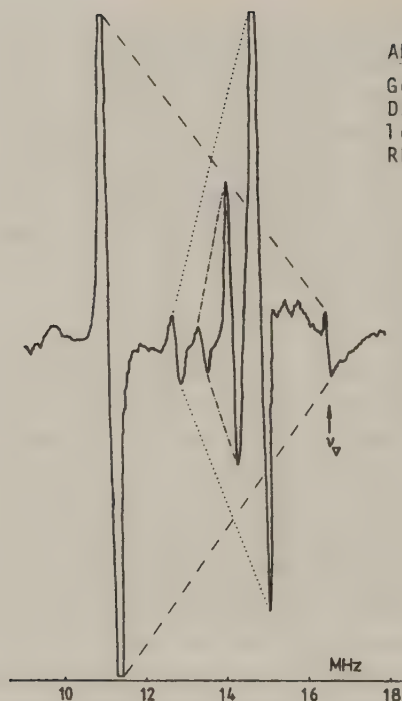


Abb. 22:

General TRIPLE Spektrum von
DANO, $T = 170\text{ K}$, Mikrowellen-
leistung: 120 mW,
RF-Leistung: 200 W

4.2.1.3. Zusammenfassung

Stickstoff-ENDOR an DANO war nicht erfolgreich. Es sollen hier kurz die Gründe dargelegt werden:

Aus Messungen an DANO, das in einen diamagnetischen Wirtskristall eingebaut war, sind folgende Daten bekannt [64].

Hauptwerte des Hyperfein-Tensors von ^{14}N [64].

$$A = 69,9\text{ MHz} \quad (28a)$$

$$B = 7,3\text{ MHz} \quad (28b)$$

$$C = 6,9\text{ MHz} \quad (28c)$$

Hieraus errechnet sich eine isotrope Hyperfeinkopplung
 $a_{iso}^{14N} = 28 \text{ MHz}$, was mit obigen EPR-Daten übereinstimmt.

Als Hauptwerte des g-Tensors wurden ermittelt [64].

$$g_1 = 2,0096 \quad (29a)$$

$$g_2 = 2,0055 \quad (29b)$$

$$g_3 = 2,0023 \quad (29c)$$

Aus den Abweichungen des isotropen g-Faktors vom Wert des freien Elektrons läßt sich der Wert für B bestimmen [18].

$$B = \frac{1}{2} \sum_i (g_{ii} - g_e)^2 = 3,2 \times 10^{-5} \quad (30)$$

Für die Spur des quadrierten Hyperfeintensors, $\text{Tr}A^2$, erhält man aus den Hauptwerten A, B, C und a_{iso}^{14N} (Gl. 28): $\text{Tr}A^2 = 2630 \text{ MHz}^2$.

Legt man Standard-Bindungslängen incl. v.d. Waals-Radien zugrunde, läßt sich das effektive hydrodynamische Volumen von DANO bestimmen. Aus Kristalldaten [64] ergeben sich folgende Moleküldimensionen (unter der Annahme, daß man das Molekülvolumen angenähert durch einen Rotationsellipsoiden beschreiben kann).

Halbachsen, $a = 7,9 \text{ \AA}$, $b = 3,2 \text{ \AA}$, $c = 4,2 \text{ \AA}$

Das Molekülvolumen

errechnet sich nach: $V_{eff} = \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot b \cdot c = 450 \text{ \AA}^3$

Damit lassen sich die folgenden optimalen Bedingungen für ^{14}N -ENDOR abschätzen:

Aus der Beziehung $\tau_R^{opt} = 200 (B/\text{Tr}A^2)^{0.44} = 0,7 \text{ ns}$ (Gl. 25) ergibt sich über die Einstein-Debye-Formel (Gl. 21) für das optimale Verhältnis von Viskosität und Temperatur T des Lösungsmittels:

$$\frac{\eta}{kT} = \frac{\tau_R}{V_{eff}} = 0,2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3} \cdot \text{ns}$$

Dieser Wert wird mit dem Lösungsmittel Toluol bei einer Temperatur von ≈ 275 K erreicht, was man Abb. 23 entnehmen kann [65].

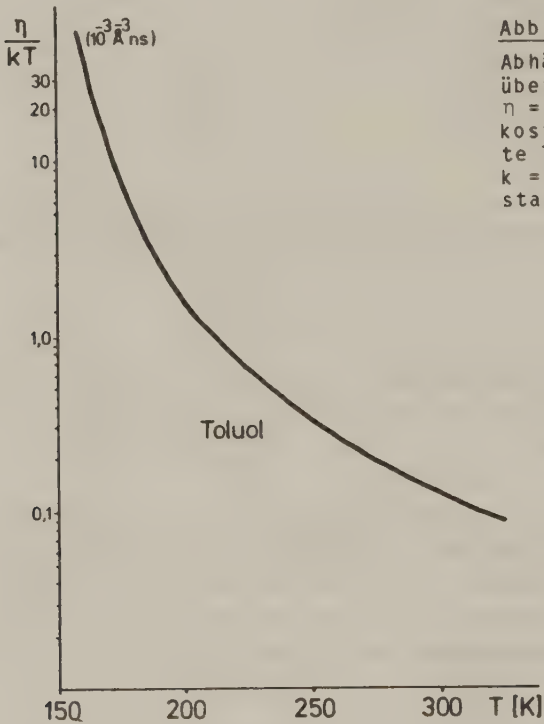


Abb. 23:

Abhängigkeit von η/kT über T für Toluol; η = dynamische Viskosität, T = absolute Temperatur und k = Boltzmann-Konstante

Für die optimale NMR-Feldstärke errechnet sich aus der Beziehung [18]

$$\frac{\nu_{\text{ENDOR}}}{\nu_H} H_n^{\text{opt}} \approx 100 (B \cdot \text{Tr} A^2)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

folgender Wert für die hochfrequente ^{14}N -Linie:

$H_n^{\text{opt}} \approx 27 \text{ G}_{\text{rot}}$, entsprechend etwa 1 kW Radiofrequenzleistung.

Für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1e} erhält man mit dem Wert für B aus Gl. 30:

$$T_{1e} = \left(\frac{\tau_R}{2B} \right) = 1 \times 10^{-6} \text{ s}$$

In einer Abschätzung ergibt sich für die optimale Mikrowellenfeldstärke [18]

$$H_e^{\text{opt}} \approx 0,3 (B \cdot \tau_R A^2)^{\frac{1}{2}} = 90 \text{ mG}_{\text{rot}}$$

Diese Mikrowellenfeldstärke entspricht bei dem hier verwendeten Resonator (Güte ca. 1500) etwa einer Klystronleistung von 150 mW.

Aus den errechneten Parametern ist ersichtlich, daß die erforderlichen experimentellen Randbedingungen für Stickstoff-ENDOR nur teilweise erfüllt werden konnten.

Dies ist der Fall für die optimale Temperatur, $T_{\text{opt}} \approx 275 \text{ K}$, und für die notwendige Mikrowellenfeldstärke, wo die maximale Leistung des Spektrometers (200 mW) ausgereicht hätte.

Nicht ausreichend war die maximal erreichbare NMR-Feldstärke von 19 Gauss. Für optimale ENDOR-Bedingungen wäre eine Feldstärke von 27 G notwendig gewesen.

4.2.2. $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR an TANON

Als weitere Substanz für $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR Experimente stand TANON (1-oxyl-2,2,6,6 tetramethyl-4-piperidone) zur Verfügung.

In Abbildung 24 wird die Strukturformel dieses Neutralradikals gezeigt.

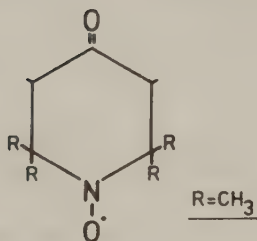


Abb. 24:

Strukturformel von TANON
(1-Oxyl-2,2,6,6 tetra-
methyl-4-piperidone)

4.2.2.1. Probenpräparation

Die Probenpräparation verlief ähnlich wie bei dem bereits beschriebenen Nitroxidradikal DANO. Untersucht wurde eine Probe, die zu 50% mit ^{15}N -Kernen angereichert war.

Auf diese Weise war es möglich, an ein und derselben Probe die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Stickstoffisotope $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ in bezug auf ihr Relaxationsverhalten zu untersuchen. Etwaige, das Meßergebnis verfälschende Einflüsse, wie sie zum Beispiel durch unterschiedliche Geometrie der Probenkapillaren hervorgerufen werden können oder durch verschiedene Probenkonzentrationen, wurden dadurch ausgeschaltet.

4.2.2.2. Diskussion der experimentellen Resultate

In Abbildung 25 wird ein typisches EPR-Spektrum einer $^{14}/^{15}\text{N}$ -Tanon-Probe gezeigt.

Die Hyperfeinstruktur der Protonen ist nicht aufgelöst. Aus den unterschiedlichen EPR-Linienbreiten [25] kann man auf ein positives Vorzeichen der Kopplung schließen (siehe Kapitel 4.2.1.2.).

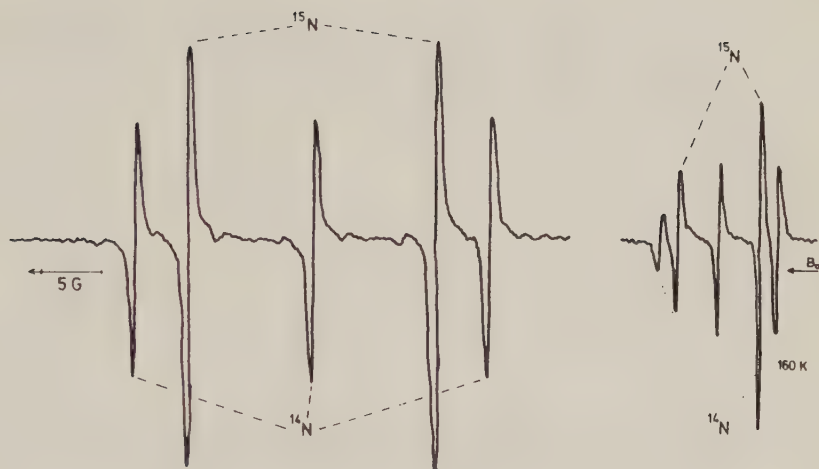


Abb. 25: EPR Spektren von TANON bei unterschiedlichen Proben-temperaturen: a) 290 K, b) 160 K. Bei einer tieferen Temperatur von 160 K werden Linienbreiteneffekte deutlich, die eine Bestimmung des Vorzeichens der Stickstoffkopplung möglich machen.

Die Stickstoffkopplungen wurden über eine Magnetfeldeichung mit einer Protonenresonanzsonde aus dem EPR-Spektrum ermittelt.

$$a_{^{14}\text{N}}^{\text{iso}} = (15,50 \pm 0,05) \text{ Gauss}$$

$$a_{^{14}\text{N}}^{\text{iso}} = (20,20 \pm 0,05) \text{ Gauss}$$

Abbildung 26 zeigt ein ^{14}N -ENDOR Spektrum, das bei 220 K aufgenommen wurde.

Man entnimmt eine isotrope Kopplung für den ^{14}N -Kern von $a_{\text{N}}^{\text{iso}} = (40,57 \pm 0,01)$ MHz entsprechend $(14,49 \pm 0,04)$ Gauss. Die Linienbreite liegt bei (360 ± 1) kHz.

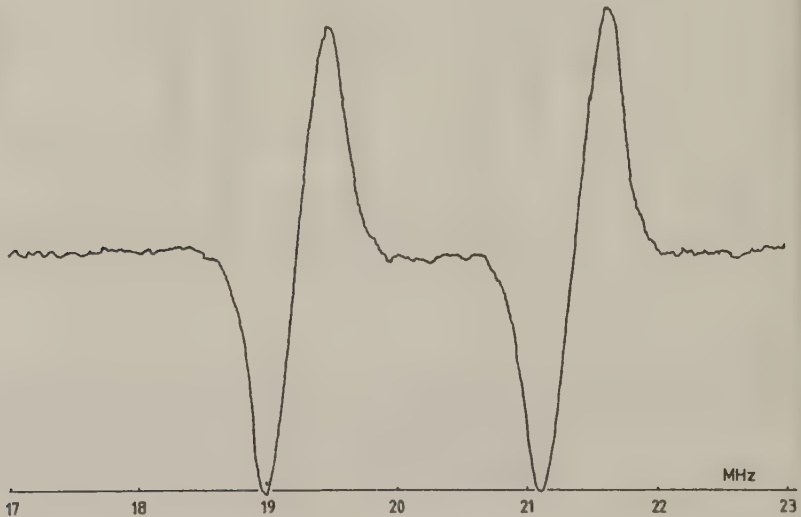


Abb. 26: Typisches ^{14}N -ENDOR Spektrum von TANON aufgenommen bei einer Temperatur von 220 K. Der $m_I = 0$ Übergang wurde mit der EPR gepumpt. Mikrowellenleistung: 200 mW, RF-Leistung: 200 W. Linienbreite $(360,0 \pm 0,1)$ kHz. Kopplung von ^{14}N : $a_{\text{N}}^{\text{iso}} = (40,57 \pm 0,01)$ MHz

In Abbildung 27 sind sowohl ^{14}N - als auch ^{15}N -ENDOR-Spektren gezeigt, die bei gleicher Temperatur aufgenommen wurden, $T = 200$ K.

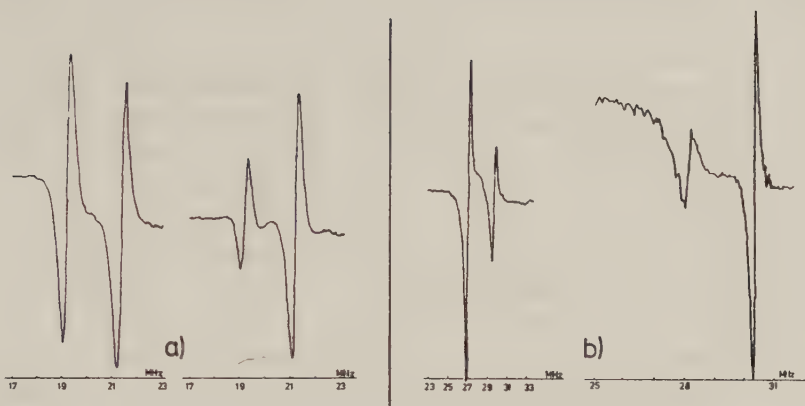


Abb. 27: $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR-Spektren von TANON, $T = 200\text{ K}$.
 a) ^{14}N -ENDOR Spektren: i) Pumpen des EPR-Überganges $m_I = 0$, ii) Pumpen des EPR-Überganges $m_I = +1$. Spektren zeigen Kreuzrelaxationseffekte (siehe Text).
 b) ^{15}N -ENDOR-Spektren: i) EPR-Übergang $m_I = +\frac{1}{2}$, ii) EPR-Übergang $m_I = -\frac{1}{2}$ gepumpt. Spektren zeigen Kreuzrelaxationseffekte (siehe Text).
 Experimentelle Parameter: Mikrowellenleistung: 200 mW, RF-Leistung: 200 W

Der Abbildung 27 entnimmt man eine isotrope Kopplung für den ^{15}N -Kern von $a_{^{15}\text{N}}^{\text{iso}} = (56,7 \pm 0,01)\text{ MHz}$, entsprechend $(20,23 \pm 0,004)\text{ Gauss}$. Die Linienbreite beträgt $(356 \pm 0,1)\text{ kHz}$.

Kreuzrelaxationseffekte [21], d.h. a) simultaner Elektron- und Kernspinübergang mit $\Delta(m_S + m_I) = 0$ oder b) Übergänge, für die gilt $\Delta(m_S + m_I) = \pm 2$. Zur Erläuterung dient Abbildung 2 in der $\Delta(m_S + m_I) = 0$ Prozesse mit W_{X_1} und Übergänge mit $\Delta(m_S + m_I) = \pm 2$ mit W_{X_2} gekennzeichnet sind. Die unterschiedlichen Übergangsraten W_{X_1} und W_{X_2} bewirken verschiedene hoch- bzw. tieffrequente ENDOR-Linienintensitäten abhängig davon, ob W_{X_1} oder W_{X_2} -Prozesse beteiligt sind. Dies ist deutlich in den beiden Spektren von Abbildung 27b zu sehen; hier wurden die Tieffeld- bzw. die Hochfeld-EPR-Linie gepumpt. Vergleicht man das ^{14}N -ENDOR-Spektrum (Abb. 23a), bei dem die Tieffeld-

EPR-Linie ($m_I=1$) gepumpt wurde, mit dem ^{15}N -ENDOR-Spektrum (Abb. 23b), bei dem ebenfalls die Tieffeldlinie ($m_I=2$) gepumpt wurde, so erkennt man eine Umkehrung des Intensitätsverhaltens bezüglich hoch- und tieffrequenter ENDOR-Linie. Hier kommt das unterschiedliche Vorzeichen des gyromagnetischen Verhältnisses der beiden Stickstoffisotope zum Ausdruck [23].

4.2.2.3. Zusammenfassung

Um an dieser Stelle einen Vergleich zwischen experimentellen Daten und theoretisch zu erwartenden Parametern anzustellen, ist es notwendig, Angaben über den Hfs-Tensor von ^{14}N und über den g-Tensor des Moleküls zu haben. Hierzu wurde eine Arbeit von Griffith et al. [66] herangezogen. Für den Hyperfein-Tensor von ^{14}N für TANON sind dort folgende Hauptwerte angegeben: $B = C = 14,6 \text{ MHz}$ und $A = 86,8 \text{ MHz}$. Daraus berechnet sich $a_{^{14}\text{N}}^{\text{iso}} = 38,7 \text{ MHz}$, entsprechend 13,8 Gauss, in guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert von 14,5 Gauss.

Für die Spur des quadrierten Hyperfeintensors erhält man: $\text{Tr}A^2 = 3480 \text{ MHz}^2$. Die Hauptwerte für den g-Tensor sind [66]: $g_1 = 2,0089$, $g_2 = 2,0061$, $g_3 = 2,0027$. Daraus folgt $g^{\text{iso}} = 2,0059$.

Für die Abschätzung des effektiven Molekylvolumens von TANON dienten Röntgenstrukturdaten von Berliner [67], die an TANOL durchgeführt wurden. Mit den dortigen Angaben ist ein effektives Volumen für TANON von $V_{\text{eff}} \approx 250 \text{ \AA}^3$ anzusetzen.

Damit ergeben sich für TANON die folgenden theoretisch zu erwartenden ENDOR-Parameter:

$$B = \frac{1}{2} \sum_i (g_{ii} - g_e)^2 = 2,9 \times 10^{-5}$$

$$\tau_R^{\text{opt}} = 200 (B/\text{Tr}A^2)^{0.44} = 0,06 \text{ ns}$$

$$h_R^{\text{opt}} = 100 (B \cdot \text{Tr}A^2)^{\frac{1}{2}} \frac{\nu_H}{\nu_{\text{ENDOR}}} = 21 \text{ Grot}$$

(für die hochfrequente Linie)

($H_n^{\text{opt}} = 21 \text{ G}_{\text{rot}}$ entsprechen etwa einer RF-Leistung von etwa 700 W [63])

$$H_e^{\text{opt}} = 0,3(B \cdot \text{Tr}A^2)^{\frac{1}{2}} = 95 \text{ mG}_{\text{rot}}$$

(entsprechend einer Mikrowellenleistung von 180 mW [63])

Experimentell wurden folgende Parameter ermittelt:

Über die Debye-Einstein-Beziehung (Gl. 24) ergibt sich für $T_{\text{opt}} = 220 \text{ K}$ und $V_{\text{eff}} = 250 \text{ \AA}^3$ eine optimale Korrelationszeit von $\tau_R^{\text{opt}}(\text{exp}) = 0,1 \text{ ns}$. Die optimalen Mikrowellen- bzw. RF-Feldstärken lagen bei $180 \text{ mW} \hat{=} 95 \text{ mG}_{\text{rot}}$ und $500 \text{ W} \hat{=} 20 \text{ G}_{\text{rot}}$ in guter Übereinstimmung mit den theoretisch bestimmten Werten.

4.2.3. Abschätzungen zum Relaxationsverhalten der beiden Stickstoffisotope $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$

Aus einem Vergleich der Relaxationsparameter für DANO bzw. TANON läßt sich folgendes ableiten: Es gibt nur geringfügige Unterschiede in den Werten für B und $\text{Tr}A^2$.

$$\begin{aligned} &\text{DANO} \\ \text{Tr}A^2 &= 2630 \text{ MHz}^2 \\ B &= 3,2 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{TANON} \\ \text{Tr}A^2 &= 3480 \text{ MHz}^2 \\ B &= 2,9 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Für die daraus abgeschätzten theoretisch optimalen NMR-Feldstärken ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\text{DANO} \\ H_n^{\text{opt}} &= 27 \text{ G} \\ &\hat{=} 1 \text{ kW RF-Leistung} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{TANON} \\ H_n^{\text{opt}} &= 21 \text{ G} \\ &\hat{=} 0,6 \text{ kW RF-Leistung} \end{aligned}$$

(Die obigen Werte sind jeweils für die hochfrequente ENDOR-Linie berechnet.)

Für DANO ist im Gegensatz zu TANON die höhere NMR-Feldstärke aufzubringen. In der Leistungsskala bedeutet dies eine um einen Faktor 2 größere RF-Leistung. Möglicherweise liegt hier der Grund für nicht erfolgreiches ^{14}N -ENDOR an DANO.

Beide Stickstoffisotope unterscheiden sich in ihrem Kernspin und in ihren magnetischen Momenten.

Für die verschiedenen Kernspins (^{14}N : $I = 1$; ^{15}N : $I = \frac{1}{2}$) ergeben sich im einzelnen folgende Linienbreitenbeiträge.

$$\text{Linienbreite } (^{14}\text{N}) = T_2^{-1} (\text{hfs } ^{14}\text{N}) + T_2^{-1} (\text{sonst.}) + T_2^{-1} (\text{nq})$$

$$\text{Linienbreite } (^{15}\text{N}) = T_2^{-1} (\text{hfs } ^{15}\text{N}) + T_2^{-1} (\text{sonst.})$$

In dieser vereinfachten Darstellung der einzelnen Linienbreitenbeiträge sollen $T_2^{-1} (\text{hfs})$ den Beitrag aus der Hyperfeinwechselwirkung, $T_2^{-1} (\text{sonst.})$ die Summe der nicht explizit benannten Beiträge und $T_2^{-1} (\text{nq})$ den Beitrag aus der Quadrupol-Wechselwirkung darstellen.

Für das gyromagnetische Verhältnis beider Stickstoffkerne gilt

$$|\gamma(^{15}\text{N})| \approx |1,4\gamma(^{14}\text{N})| \quad (32)$$

Daraus folgt für den Linienbreiten-Beitrag der Hyperfeinwechselwirkung.

$$T_2^{-1} (\text{hfs } ^{15}\text{N}) \approx 2 \cdot T_2^{-1} (\text{hfs } ^{14}\text{N}) \quad (33)$$

$$(\gamma^2(^{15}\text{N}) \approx 2 \cdot \gamma^2(^{14}\text{N}))$$

Der durch ^{15}N verursachte Linienbreitenbeitrag wäre bei gleicher Spindichte im p_z -Orbital doppelt so groß wie der von ^{14}N .

Vollständig wird der unterschiedliche Einfluß von $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ durch Berücksichtigung der Übergangsmatrixelemente wiederge-

geben [18], wonach $\text{Tr}A^2$ mit dem Quadrat des gemittelten Übergangsmatrixelement $|\langle I_{\pm} \rangle|_{av}^2$ multipliziert werden muß.

Es gilt die Beziehung:

$$2 \text{Tr}A^2 ({}^{14}\text{N}) \approx \text{Tr}A^2 ({}^{15}\text{N}) \quad (34)$$

Nach [18] gilt für die Übergangsmatrixelemente:

1. Für Kerne mit Spin $I = \frac{1}{2}$ ist $|\langle I_{\pm} \rangle|_{av}^2$ ungefähr gleich der Zahl der äquivalenten Kerne. Für einen ${}^{15}\text{N}$ -Kern wäre dieser Wert gleich 1.
2. Für einen Kern mit Spin $I > \frac{1}{2}$ und für $W_e \gg W_n$ ist dieses Matrixelement für den Übergang vom Zustand m in den Zustand $m+1$ durch $|\langle I_{\pm} \rangle|_{av}^2 = I(I+1) - m(m+1)$ [18] gegeben. Hieraus resultiert für ${}^{14}\text{N} (I=1)$ ein Wert von $|\langle I_{\pm} \rangle|_{av}^2 = 2$.

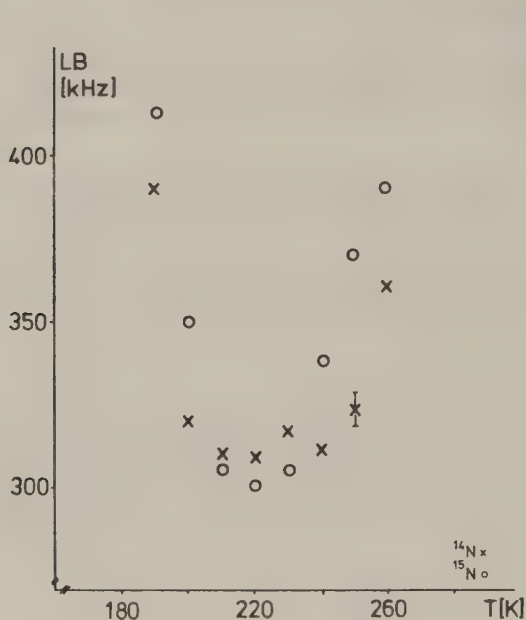
Daraus ergibt sich für die Linienbreiten-Beiträge von ${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N}$:

- Das größere magnetische Moment von ${}^{15}\text{N}$ verdoppelt den Linienbreitenbeitrag relativ zu ${}^{14}\text{N}$.
- Die Beiträge von den Übergangsmatrixelementen verdoppeln die Linienbreite von ${}^{14}\text{N}$ relativ zu ${}^{15}\text{N}$.

Dadurch wird das um einen Faktor zwei größere $\text{Tr}A^2$ von ${}^{15}\text{N}$ kompensiert, so daß für beide Kerne gleiche Linienbreitenbeiträge aus der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung zu erwarten sind.

Dies gilt für ENDOR-Spektren, falls für beide Isotope gleichartige Relaxationsprozesse vorliegen. Bei der Auswahl des EPR-Überganges hat man dies zu beachten.

In Abbildung 28 sind die Abhängigkeiten der ENDOR-Linienbreiten von der Temperatur für ^{14}N und ^{15}N angegeben.



Die minimale Linienbreite lag für beide Kerne bei einer Proben-temperatur $T = 220\text{ K}$ (Abb 28). Für den ^{14}N -Kern wurde jedoch eine etwas größere Linienbreite registriert. Dies zeigte sich auch bei der Bestimmung der ungestörten Linienbreiten $\Delta\nu_0$ und der Relaxationszeiten T_{1n} , T_{2n}° , die aus Sättigungsmessungen, durch Extrapolation auf Mikrowellen- und NMR-Feldstärke gleich Null, erhalten wurden.

$$\begin{aligned}
 &^{14}\text{N} \\
 T_{2n}^\circ &= (1 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ s} \\
 T_{1n} &= (2,8 \pm 0,8) \times 10^{-5} \text{ s} \\
 \Delta\nu_0 &= (180 \pm 20) \text{ kHz}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &^{15}\text{N} \\
 T_{2n}^\circ &= (1 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ s} \\
 T_{1n} &= (2 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ s} \\
 \Delta\nu_0 &= (180 \pm 20) \text{ kHz}
 \end{aligned}$$

(Der Fehler von T_{1n} ist hauptsächlich durch die Genauigkeit bestimmt, mit der man den absoluten Wert des NMR-Feldes am Probenort bestimmen kann.)

Es erhebt sich nun die Frage, wie hoch der Linienbreitenbeitrag aus der Quadrupol-Wechselwirkung des ^{14}N -Kernes anzusetzen ist. Weiter wäre zu klären, wie stark die Quadrupol-Wechselwirkung den Temperaturbereich für optimale ENDOR-Bedingungen für ^{14}N im Gegensatz zu ^{15}N verändert. Da die Quadrupol-Wechselwirkung die Kernspinrelaxationsraten W_n vergrößert, sollte sich T_{opt} zu höheren Temperaturen verschieben, um die Bedingung $W_e \approx W_n$ aufrecht zu erhalten. Daher sollen die Relaxationsbeiträge der Quadrupolwechselwirkung kurz diskutiert werden.

Die Quadrupol-Wechselwirkung gibt Anlaß zu sowohl Einquanten- als auch Zweiquantenübergängen der Kernspins. Dies ist veranschaulicht in Abbildung 29.

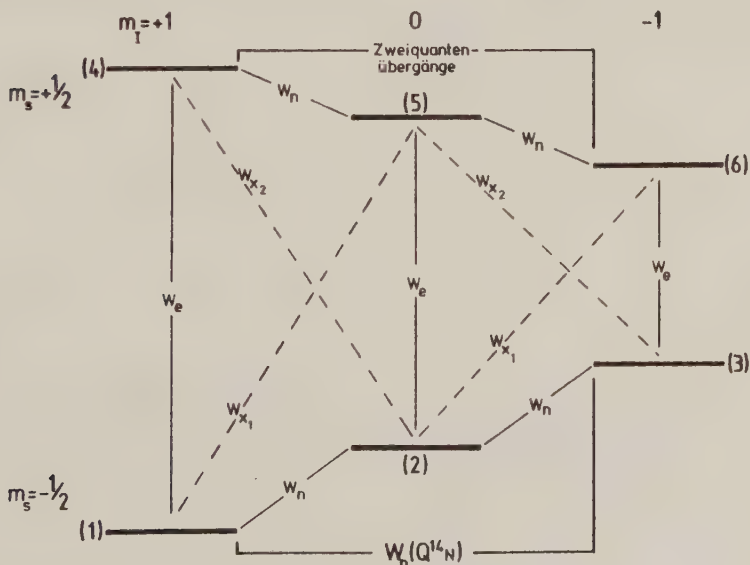


Abb. 29: Energieniveaus und Übergänge für ein System mit $S = \frac{1}{2}$ und $I = 1$. Das Vorzeichen der Hyperfeinkopplung sei positiv.

Für die Kern-Spin-Gitter-Relaxationsraten gelten folgende Beziehungen [68].

$$W_n(A_{14N}) = \frac{\pi^2}{5} \text{Tr} A_{14N}^2 \frac{\tau_R}{1 + \omega_n^2 \cdot \tau_R^2} \quad (\text{Hyperfein-Beitrag}) \quad (35)$$

$$W_n(Q_{14N}) = \frac{4\pi^2}{5} \text{Tr} Q_{14N}^2 \frac{\tau_R}{1 + \omega_n^2 \cdot \tau_R^2} \quad (\text{Einquantenübergänge durch Q-W.}) \quad (36)$$

$$W_n(Q_{14N}) = \frac{8\pi^2}{5} \text{Tr} Q_{14N}^2 \frac{\tau_R}{1 + \omega_n^2 \cdot \tau_R^2} \quad (\text{Zweiquantenübergänge durch Q-W.}) \quad (37)$$

Für die Abschätzung des Quadrupol-Beitrages zur Linienbreite wurde eine Untersuchung von Dinse et al. herangezogen [69].

Hier wurde durch ENDOR-Messungen an TANOL in Flüssigkristallen für den größten Hauptwert des Quadrupol-Wechselwirkungstensors $e^2q'_{33} \text{ Q/h} = -2,5 \text{ MHz}$ gemessen und man erhält unter der Annahme eines axialsymmetrischen Quadrupoltensors, $\text{Tr} Q_{14N}^2 = 9,4 \text{ MHz}^2$.

Mit Hilfe obiger Gleichungen, $\text{Tr} A_{14N}^2 = 3480 \text{ MHz}^2$ und $\text{Tr} Q_{14N}^2 = 9,4 \text{ MHz}^2$, führen die Gleichungen (35-37) zu folgender Abschätzung:

$$\frac{W_n(Q_{14N})}{W_n(A_{14N})} \approx 8 \cdot \frac{\text{Tr} Q_{14N}^2}{\text{Tr} A_{14N}^2} = 2,2\%$$

Dieser Wert gilt für Zweiquantenübergänge. Einquantenübergänge sind dagegen nur halb so groß.

Für die Mischterme gilt unter der Annahme, daß beide Tensoren kollinear sind [68].

$$\frac{W_n(Q_{14N}, A_{14N})}{W_n(A_{14N})} \approx \frac{1}{32} = 3,1\%$$

Der Anteil des durch Quadrupol-Wechselwirkung verursachten Linienbreitenbeitrages liegt insgesamt bei ca. 6%. Bei dieser Abschätzung wurden Einquanten- und Zweiquantenübergänge sowie Mischterme berücksichtigt.

Wie eingangs gesagt, vergrößert Relaxation aus zusätzlichen Quadrupolbeiträgen die Werte von W_n . Zur Aufrechterhaltung der optimalen ENDOR-Bedingung $W_e \approx W_n$ sollte sich τ_R^{opt} zu kleineren Werten verschieben, was höhere Proben Temperaturen erfordert. Die Größe der Temperaturverschiebung läßt sich aus den Beziehungen $\frac{W_n}{W_e} \propto \tau_R^2 \propto \left(\frac{\eta}{T}\right)^2$ [1] abschätzen unter Zuhilfenahme des Diagrammes in Abbildung 23. Eine 6%-Erhöhung von W_n würde als Kompensation eine Temperaturerhöhung von 10 K erfordern. Derartige Temperaturunterschiede liegen innerhalb der Meßgenauigkeit (siehe Abb. 28).

Zusammenfassend kann man sagen, daß Relaxationsbeiträge aus Quadrupol-Wechselwirkungen für ^{14}N bei derart großem TrA^2 zu vernachlässigen sind ($\text{TrA}^2 = 3480 \text{ MHz}^2$, $\text{TrQ}^2 = 9,4 \text{ MHz}^2$). Für Fälle, in denen $\text{TrA}^2 \approx \text{TrQ}^2$ gilt, sind markante Effekte zu erwarten.

4.2.4. ^1H , ^{14}N -ENDOR und TRIPLE-Untersuchungen an einem photolytisch erzeugten Imidazolin-Radikal

Stabile Imidazolin-Radikale sind gut geeignete "spin-labels" und haben inzwischen einen breiten Anwendungsbereich gefunden [72]. So gibt es zum Beispiel Methoden zur Bestimmung von Konzentrationen diamagnetischer Substanzen mit Hilfe von Spin-Markierungen [70]. In biochemischen Reaktionen, bei denen Sauerstoff beteiligt ist, war es möglich, seine Konzentrationsänderung mit einer Genauigkeit von 3-5% in einer Zelle mit einem Volumen von $\approx 10^{-3} \text{ cm}^3$ zu messen [71]. Interessante Ergebnisse brachte in der vorliegenden Arbeit die Photolyse eines Imidazol-Radikals, das keine Dekompositions-Erscheinungen zeigte, sondern unter Konservierung des ungepaarten Elektrons in ein neues stabiles Neutralradikal überge-

führt wurde. Da die erreichbaren Konzentrationen für NMR-Messungen viel zu klein waren, kam ENDOR im Gegensatz zur EPR als Nachweismethode in Frage, um auch kleine Änderungen der Hyperfeinkopplungsparameter zu bestimmen. Die hier beschriebenen Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Sagdeev (Akademie der Wissenschaften, UdSSR) durchgeführt.

4.2.4.1. Probenvorbereitungen und Ergebnisse der Messungen

Das ENDOR-Spektrometer war mit dem Probenkopf für stabile Radikale (Kap. 3.1.) ausgerüstet. Die Probensubstanz wurde in einer Konzentration von 10^{-3} mol pro Liter in Toluol gelöst. Abbildung 30 zeigt die Strukturformel des untersuchten Systems (Ausgangssubstanz).

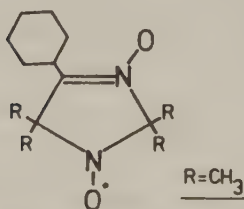


Abb. 30:

Strukturformel des untersuchten Imidazolin-Radikals (Ausgangssubstanz)

In Abbildung 31 wird der Effekt von UV-Licht ($\lambda < 400$ nm) auf das EPR-Spektrum (Teilausschnitt) der Ausgangssubstanz gezeigt.

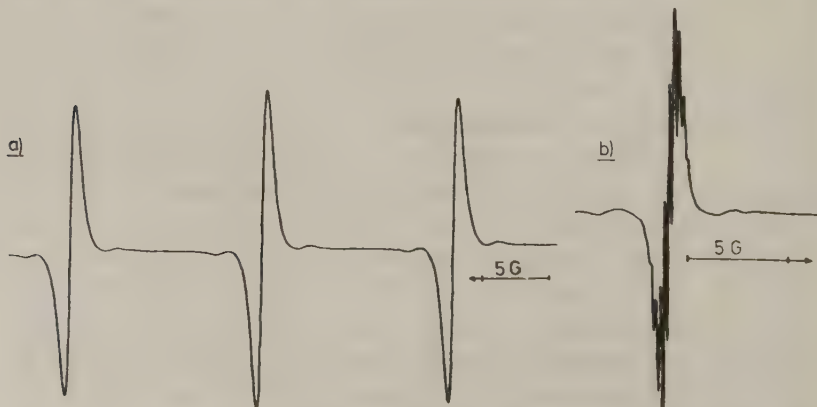


Abb. 31: EPR-Spektrum der Ausgangssubstanz vor der Bestrahlung (Abb. 31 a) und Teilausschnitt nach der Bestrahlung mit UV-Licht (Abb. 31 b)

Es waren zwei Effekte zu beobachten:

1. Vor der Bestrahlung war das EPR-Spektrum bezüglich der Protonen-Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst. Dies wurde durch gelösten Restsauerstoff bewirkt. Unter dem Einfluß von UV-Lichtquanten ließ sich eine deutlich bessere Auflösung beobachten. Es fand offenbar eine Art photolytischen O_2 -Entgasungsprozeß statt.
2. Ein neues stabiles Radikal entstand aus der Ausgangssubstanz unter Konservierung des ungepaarten Elektrons.

In Abbildung 32 wird zur Untermauerung von Punkt 1 das Spektrum einer Probe gezeigt, die am Hochvakuumumpumpstand sorgfältig entgast wurde und die gleiche Radikalkonzentration hatte wie die Probe, deren EPR-Spektrum in Abbildung 29 gezeigt wird.

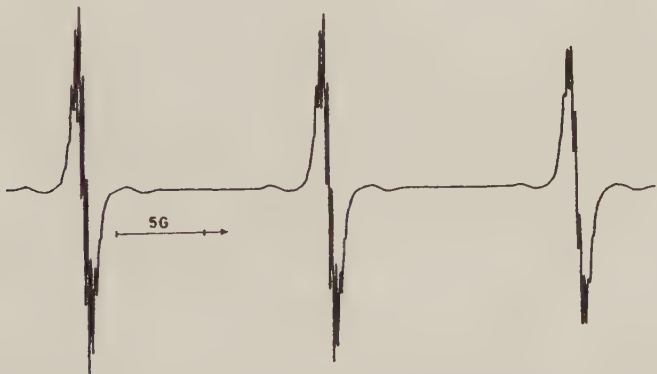


Abb. 32: Spektrum einer Probe mit der Ausgangssubstanz, die am Hochvakuumumpumpstand entgast wurde.

Sie zeigt die gleichen Kopplungskonstanten wie die photolytisierte Probe.

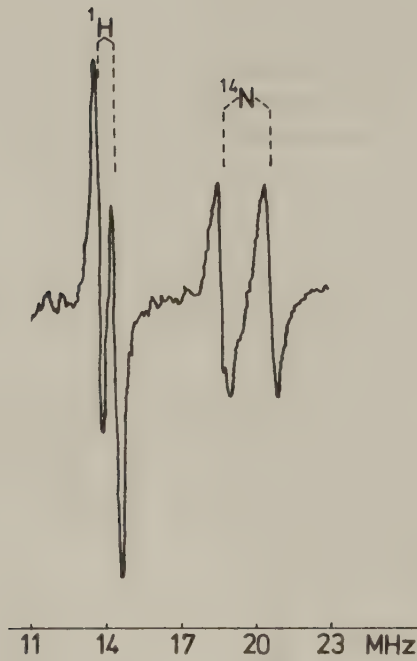


Abb. 33: $^1\text{H}/^{14}\text{N}$ -ENDOR-Spektrum von der Ausgangssubstanz des Imidazolin-Radikals bei 180 K.

Abb. 34:
Spezielles TRIPLE-Spektrum von der Ausgangssubstanz des Imidazolin-Radikals bei 180 K. Kopplungskonstante: $a = (0,58 \pm 0,01)$ MHz



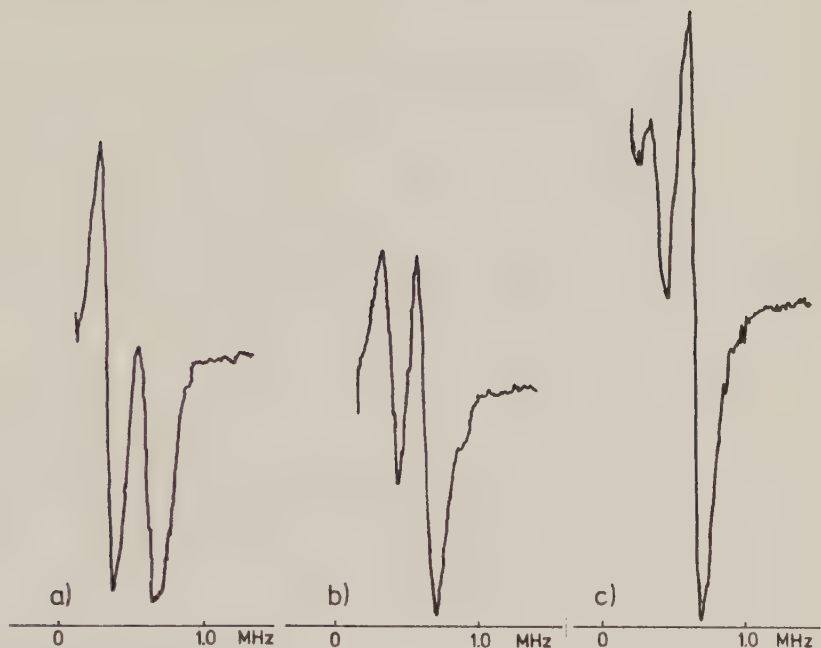


Abb. 35: Spezielle TRIPLE-Spektren. a) 6 min. Photolyse, b) 8 min. Photolyse, c) 15 min. Photolyse. In der Reihenfolge von a) nach c) wird das Signal der Ausgangssubstanz kleiner. Ein neues Radikal mit einer Kopplung von $(1,42 \pm 0,01)$ MHz wurde gebildet.

4.2.4.2. Zusammenfassung

Mit anwachsender Photolyse-Dauer bildete sich ein neues Radikal (Abb. 35). Während von der Ausgangssubstanz sämtliche Kopplungskonstanten aus früheren NMR-Messungen bekannt waren, konnte die Kopplung der Methyl-Gruppe des photolytisch gebildeten Radikals nur durch diese ENDOR-Messungen bestimmt werden, da die photolytisch erzeugbaren Radikalkonzentrationen für einen NMR-Nachweis nicht ausreichten.

Kopplungskonstanten der Ausgangssubstanz:
(aus NMR-Messungen [72])

4 Methyl-Gruppen in Pos. 2 und 5
(2,2,5,5-(CH₃)₄): - 0,58 MHz

¹⁴N-Kern (N-O Gruppe) : + 39,5 MHz

Kopplungskonstante des neu gebildeten Radikals:
(ENDOR-Messungen in dieser Arbeit)

4 Methyl-Gruppen in Pos. 2 und 5
(2,2,5,5)-(CH₃)₄) : - (1,42 ± 0,01) MHz

In Abbildung 36 wird die vorgeschlagene Strukturformel des photolytisch erzeugten Radikals gezeigt.

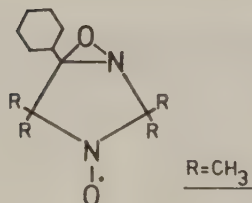


Abb. 36:

Vorgeschlagene Strukturformel des photolytisch erzeugten Imidazolin-Radikals

Die Interpretationen der gefundenen Kopplungskonstanten sowie die Klärung der endgültigen Strukturformel (sie werden von Prof. Sagdeev, Akademie der Wissenschaften, UdSSR, geführt) sind bis zur Abfassung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

5. CIDEP-enhanced ENDOR-Experimente an einem intermediären Radikal (Photolyse von p-Benzochinon)

Der direkte Nachweis von kurzlebigen (intermediären) Partikeln (inklusive freien Radikale), wie sie im Verlauf von chemischen Reaktionen auftreten, ist mit konventionellen Methoden der magnetischen Resonanz (EPR und NMR) oftmals nicht möglich, weil die erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten nicht ausreichen. Einen Ausweg aus dieser Problematik bieten Polarisationserscheinungen an, die unter den Bezeichnungen CIDEP und CIDNP bekannt geworden sind [73]. In kurzer Zeit haben die oben genannten Phänomene vielfältige Anwendungen gefunden. Wie zum Beispiel beim Studium von elementaren Vorgängen in chemischen Reaktionen und bei Untersuchungen der Dynamik von freien Radikalen in Lösung, wo man Empfindlichkeitssteigerungen um Größenordnungen erreicht hat [75]. So wurden Techniken zur CIDNP detektierten NMR vorgeschlagen [74] und in zeitaufgelöster Spektroskopie durchgeführt [76, 78]. Die Idee zu dieser Methode ist die Messung von CIDEP-Intensitätsänderungen als Folge von resonanzhafter Einstrahlung von NMR-Feldern.

Alternativ dazu lassen sich auch die Vorteile einer durch CIDEP verursachten Elektronenspin-Polarisation nutzen.

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit sollen die ersten Resultate eines CIDEP-enhanced-ENDOR-Experimentes an kurzlebigen Radikalzwischenstufen dargelegt werden. Es wurden relative Intensitätsänderungen in EPR-Spektren als Effekt von NMR-Resonanzen registriert, die wesentlich größer waren (50%) als üblicherweise, durch Relaxationsraten begrenzte, ENDOR-Effekte (<5%).

Zur experimentellen Demonstration wurde p-Benzochinon als Modellsystem gewählt.

Über die optische Spektroskopie [79, 80], EPR [81-83] und INDO-Rechnungen [84] konnte verifiziert werden, daß die UV-Be-

strahlung von neutralen Chinon-Lösungen über photochemische Prozesse die Bildung eines monoprotinierten Semichinons mit der allgemeinen Formel $\text{HO-Ar-O}^\bullet$ ergibt.

Viele dieser Systeme zeigen einen CIDEP-Effekt [85]. Gut ausgeprägte CIDEP-Polarisationen wurden zum Beispiel im Falle des p-Benzochinons, gelöst in Äthanol, beobachtet [86, 87].

Ein Teil der Experimente wurde in Zusammenarbeit mit Professor Sagdeev (Akademie der Wissenschaften, UdSSR) durchgeführt.

5.1. Probenvorbereitung

Die Substanz p-Benzochinon wird bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und infolge Lichteinwirkung zersetzt. Deshalb war es notwendig, diese Substanz kurz vor Messungen einer Reinigungsprozedur zu unterwerfen. Gute Resultate lieferte hier eine Vakuumsublimation [93]. Mit 1,2 Äthandiol (Merck p.A.) wurden die untersuchten p-Benzochinon-Lösungen in einer Konzentration von 0,01 mol pro Liter angesetzt und vor den Messungen eine halbe Stunde mit Helium geperlt. Durch diese Maßnahme ließ sich eine Linienverbreiterung im EPR-Spektrum, verursacht durch gelösten Restsauerstoff, verhindern. Schwaches Ansäuern unterdrückte die Bildung des p-Benzosemichinon-Anions.

In Abbildung 37 gibt eine schematische Darstellung die Gleichgewichtsverteilung der Semichinone in Abhängigkeit vom pH -Wert wieder. Die beiden geladenen Spezies sind relativ langlebig, während das Neutralradikal kurzlebiger Natur ist.

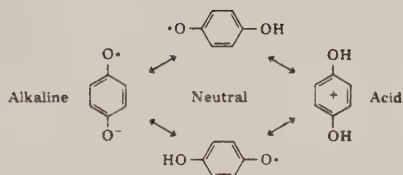


Abb. 37: Bildung verschiedener Semichinon-Radikale in Abhängigkeit vom p_H -Wert [23].

5.2. Photochemischer Prozeß, erreichbare Radikalkonzentrationen, Einstrahlung der NMR-Felder

Die allgemein akzeptierten Schritte im Ablauf der Photolyse von Chinonen lassen sich auch auf das p-Benzochinon (PBQ) anwenden [88].

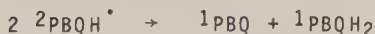
1. Schritt: durch Licht induzierter Prozeß



2. Schritt: chemisch induzierter Prozeß



3. Schritt: Abreaktion



Im ersten Schritt findet eine Singulett-Singulett-Anregung durch Photonen statt ($1\text{PBQ} \rightarrow 1\text{PBQ}^*$). Es schließt sich ein Intersystem-Crossing zum untersten Triplett-Niveau an ($1\text{PBQ}^* \xrightarrow{\text{ISC}} 3\text{PBQ}^*$). Dieser chemisch reaktive Zustand, 3PBQ^* , abstrahiert Protonen von Lösungsmittelmolekülen ($3\text{PBQ}^* +$

$1\text{RH} \rightarrow 2\text{PBQH}^\bullet + 2\text{R}^\bullet$), so daß zwei (kurzlebige) Dublett-Radikale entstehen. Davon ist $2\text{R}^\bullet$ extrem kurzlebig ($<10^{-2}\mu\text{s}$) [86], während für $2\text{PBQH}^\bullet$ eine Lebensdauer von 2,7 ms angegeben wird [87].

Der Einfluß von sättigend eingestrahlt NMR-Feldern auf Spin-Populationen in Nicht-Boltzmann-Gleichgewicht ist in Abbildung 38 dargestellt.

In Anlehnung an Abb. 1 wurde ein einfaches 4-Niveau-Schema für $S = I = \frac{1}{2}$ konstruiert, in dem die relative Größe der Spinpopulationen durch die Zahl von Kreisen derart angedeutet worden ist, daß das resultierende EPR-Spektrum einen schwachen Multipllett-Effekt zeigt. Die Tieffeld-EPR-Linie (EPR_1) erscheint mit kleinerer Intensität im Vergleich zum Hochfeldsignal (EPR_2) (Abb. 38a, Strichspektrum).

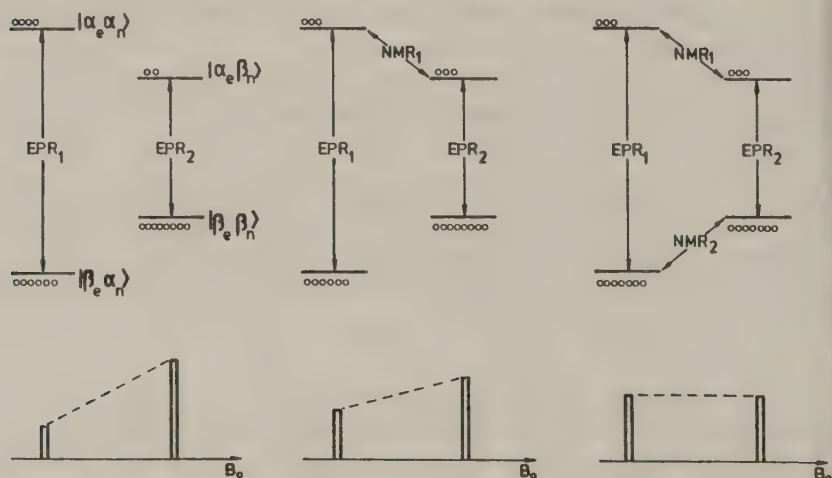


Abb. 38: Einfaches 4-Niveau-Schema ($S=I=\frac{1}{2}$). Es zeigt sukzessiv, wie sich die Populationsverteilungen in den Spinniveaus durch das Einstrahlen von NMR-Feldern ändern. Zahl der Kreise gibt die relativen Größen der Populationen in den einzelnen Spinniveaus an. Aus den Besetzungszahldifferenzen ergeben sich die Intensitäten der EPR-Linien, wie sie in der unteren Hälfte von Abbildung 38 angegeben sind.

Sättigendes Einstrahlen von NMR_1 erzeugt eine Gleichbesetzung der Niveaus $|\alpha_e \alpha_n\rangle$ und $|\alpha_e \beta_n\rangle$ (Abb. 38c) und eine teilweise Aufhebung des Multipllett-Effektes, wie die entsprechenden Intensitäten im Strichspektrum widerspiegeln. Gleichzeitiges sättigendes Einstrahlen des hochfrequenten und tieffrequenten NMR-Überganges (NMR_1 , NMR_2) führt zu Gleichbesetzungen innerhalb der beiden Elektronenspin-Subniveaus und damit zur völligen Aufhebung des Multipllett-Effektes. Das EPR-Spektrum zeigt gleiche Intensitäten für Hoch- bzw. Tieffeldlinien (Abb. 38c).

Eine Aufhebung des Multipllett-Effektes durch resonanzhafte Einstrahlung von NMR-Feldern war beabsichtigtes Ziel bei der Durchführung dieses Experimentes, um dadurch ENDOR an kurzlebigen Zwischenprodukten nachweisen zu können. Die zu diesem Zwecke erforderlichen NMR-Felder, bzw. deren Frequenzen, entnimmt man dem Energieniveau-Schema von p-Benzosemichinon, für das zwei aufgelöste Hyperfein-Kopplungen als Basis der Berechnungen dienten (Abb. 39).

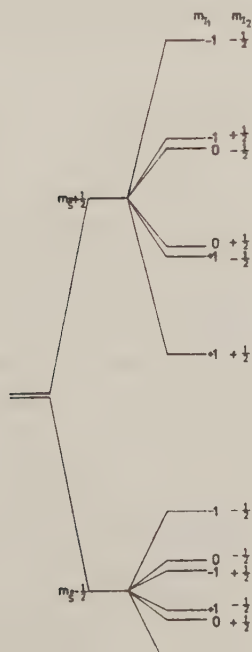


Abb. 39:

Energieniveauschema von p-Benzosemichinon für zwei aufgelöste Hyperfein-Kopplungen: 2 magnetisch äquivalente Protonen ($m_{I_1} = +1, 0, -1$) mit einer Kopplung $a_{I_1} = -4,82$ G, 1 Proton ($m_{I_2} = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) mit einer Kopplung $a_2 = -1,77$ G.

Zur vollständigen Aufhebung des Multipllett-Effektes kam eine Einstrahlung von 4 NMR-Frequenzen mit Hilfe eines Seitenbandgenerators in Frage. Dieser wurde von zwei festen NMR-Frequenzen angesteuert, die jeweils äquivalent zu den halben Kopplungskonstanten (gemessen in Frequenzeinheiten) waren. Ein Blockschaltbild dieser Anordnung wird in Abbildung 40 gezeigt.

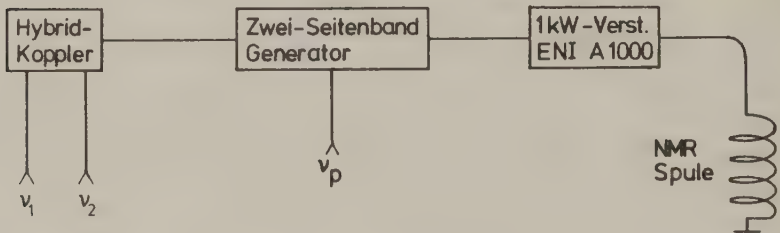


Abb. 40: Blockschaltbild der NMR-Bestrahlungsanordnung. Die festen Frequenzen ν_1 , ν_2 , äquivalent zu $a_2/2$ und $a_2/2$ (Abb. 39), gemessen in Frequenzeinheiten, steuerten über einen Hybridkoppler (ENI PM 400-4) den Zwei-Seitenband-Generator an. Die Larmor-Frequenz der Protonen ν_p wurde als Trägerfrequenz für den Seitenbandgenerator proportional zum statischen Magnetfeld B_0 gesweept.

Bei der Registrierung der Spektren wurde das Magnetfeld B_0 gesweept, und man erhält ein Spektrum, das den schon erwähnten Multipllett-Effekt zeigt. Dies ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt in Form eines Strichspektrums.

Zur Aufnahme von CIDEP enhanced ENDOR-Spektren erfolgte ein zusätzliches Einstrahlen von NMR-Feldern (Abb. 40), wobei für jeden EPR-Übergang simultan zum entsprechenden Wert von B_0 die Protonen-Larmor-Frequenz ν_p (Abb. 41) eingestellt wurde.

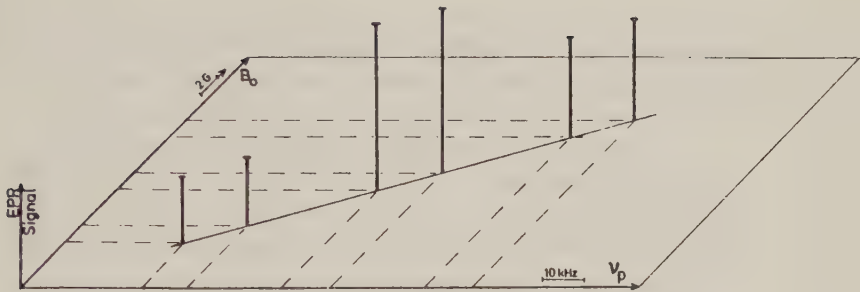


Abb. 41: EPR-Strichspektrum von $\text{PBQH}^\bullet$. Die relativen Signalintensitäten werden durch die Länge der Strichmarkierungen dargestellt, Polarisierungen in Form eines Multipllett-Effektes wurden dabei berücksichtigt. In der Grafik sind die EPR-Resonanzen sowohl in Abhängigkeit von B_0 als auch als Funktion der Larmorfrequenz der Protonen ν_p dargestellt.

Die für die Gleichbesetzung der Kernspinniveaus in jedem der beiden Elektronenspin-Subniveaus erforderlichen NMR-Sättigungsfeldstärken lassen sich mit Hilfe der Betrachtungen in Abschnitt 2.2.1. abschätzen. Dort ergaben sich für kurzlebige Radikale folgende Bedingungen für die Sättigungsfeldstärke H_2 :

$$\tau \geq (\gamma H_2)^{-1} \cdot \sqrt{\frac{T_{1n}}{T_{2n}}} \quad (38)$$

Für die Mehrzahl aller Fälle in Lösung gilt: $T_{2n} \approx T_{1n}$, so daß obige Ungleichung auch in der Form

$$\tau \geq (\gamma H_2)^{-1} \quad \text{zu schreiben ist.}$$

Eine weitere Bedingung für CIDEF-enhanced-ENDOR ist die Größe des zu erwartenden Polarisationsfaktors. Ist CIDEF auch bei Radikalsystemen beobachtbar, deren Lebensdauer größer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist?

Es läßt sich durch einen Vergleich von Signalintensitäten, die von polarisierten Zuständen herrühren, mit entsprechenden Intensitäten, die einem thermischen Gleichgewicht (Boltzmann-Verteilung) entstammen, zeigen, daß selbst für $\tau = 10^3 \cdot T_1$ teilweise polarisierte Signalanteile noch nachzuweisen sind.

Durch Integration und Mittelwertbildung erhält man für den Polarisationsgrad P (mit $\tau \approx 10^{-3} \text{ s}$, $T_1 \approx 10^{-6} \text{ s}$):

$$\begin{aligned}
 P &\propto \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} e^{-\frac{t}{T_1}} dt = \frac{T_1}{\tau} \left(-e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \bigg|_{t=0}^{t=\tau} \\
 &= \frac{T_1}{\tau} \left(1 - \underbrace{e^{-\frac{\tau}{T_1}}}_{(\approx 0, \text{ für } \tau \approx 10^{-3}, T_1 \approx 10^{-6})} \right) \\
 &\approx \frac{T_1}{\tau} \approx 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Ausgehend von vollständig polarisierten Zuständen (100%) sind selbst für die Relation $\frac{\tau}{T_1} = 10^3$ noch 0,1% der Anfangspolarisation bei nicht zeitaufgelöstem Nachweis zu registrieren, denn in der gleichen Größenordnung liegt auch die Signalintensität, die einer Boltzmann-Verteilung entspricht. Obige Abschätzungen wurden durch ein Experiment und Rechnungen zur Kinetik [86, 87] bestätigt.

Für die Durchführung von CIDEF-enhanced-ENDOR lassen sich folgende Bedingungen aufstellen:

$$\text{a) } \tau < 10^3 \cdot T_1$$

(diese Bedingung muß bei kontinuierlichem Nachweis erfüllt sein, da sonst keine Polarisations-Effekte mehr zu beobachten sind.)

b) $\tau > 10^{-6} \text{ s}$

(dies gilt für eine NMR-Feldstärke ≈ 20 Gauss; für kürzere τ reichen $H_2 = 20 \text{ G}$ für die Sättigung des NMR-Überganges nicht aus.)

Die Bedingung a) läßt sich bei Verwendung eines Durchflußsystems unter gewissen Voraussetzungen umgehen. Falls die Verweilzeit des Radikals im aktiven Resonatorvolumen kleiner wird als die Radikallebensdauer selbst, was sich durch entsprechend hohe Pumpgeschwindigkeiten einstellen läßt, so ist dies gleichbedeutend mit einer künstlichen Verkürzung der Radikallebensdauer τ .

Aus einer Abschätzung der Photonendichte am Probenort läßt sich die stationäre Radikalkonzentration angeben.

Laut Herstellerangaben ergibt sich für die 1 kW Hg(Xe)-Entladungslampe folgende Strahlungscharakteristik:

Im kollimierten Strahl werden die pro Wellenlängenintervall angegebenen Leistungen abgestrahlt:

200 nm - 250 nm:	4 W
250 nm - 300 nm:	7,6 W
300 nm - 350 nm:	8,7 W
350 nm - 400 nm:	7,6 W

Nach entsprechenden Umrechnungen, Berücksichtigung der Probengröße, Transparenz des Bestrahlungsfensters am Resonator jedoch ohne Berücksichtigung von Verlusten an Linsenoberflächen, fallen theoretisch folgende Photonenzahlen auf die Probe.

200 nm - 250 nm	9×10^{17} Photonen pro s
250 nm - 300 nm	2×10^{18} Photonen pro s
300 nm - 350 nm	3×10^{18} Photonen pro s
350 nm - 400 nm	3×10^{18} Photonen pro s

Zur Illustration wird in Abbildung 42 ein Absorptionsspektrum von p-Benzochinon (in Hexan) gezeigt.

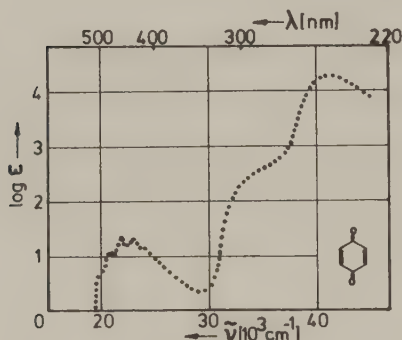


Abb. 42:

Absorptionsspektrum von 1,4 Benzochinon in Cyclohexan [89].

Der Hauptabsorptionsbereich für p-Benzochinon liegt zwischen 200 nm und 330 nm, wo eine integrale Photonendichte von 3×10^{18} Photonen pro Sekunde abgeschätzt wird. Bei einer Radikallebensdauer von 2 ms [87] errechnet sich eine stationäre Radikalkonzentration von 6×10^{15} , wenn man eine Quantenausbeute von 1 annimmt. Diese so errechnete stationäre Radikalkonzentration entspricht, bezogen auf das Volumen der Probenkapillare, einer molaren Konzentration von $\approx 10^{-4}$ mol pro Liter. Abzüglich aller Verluste (Lichtreflexionen an Linsenoberflächen, Quantenausbeute < 1), dürfte tatsächlich nur eine Radikalkonzentration von etwa 10^{-5} mol pro Liter durch in situ Photolyse erzeugt worden sein. Widergespiegelt wird diese geringe Radikalkonzentration im Signal/Rausch-Verhältnis der EPR-Spektren (Abb. 43).

5.3. Diskussion der experimentellen Resultate

In Abbildung 43 werden die Spektren einer bestrahlten p-Benzochinon/1,2-Äthandiol-Lösung gezeigt.

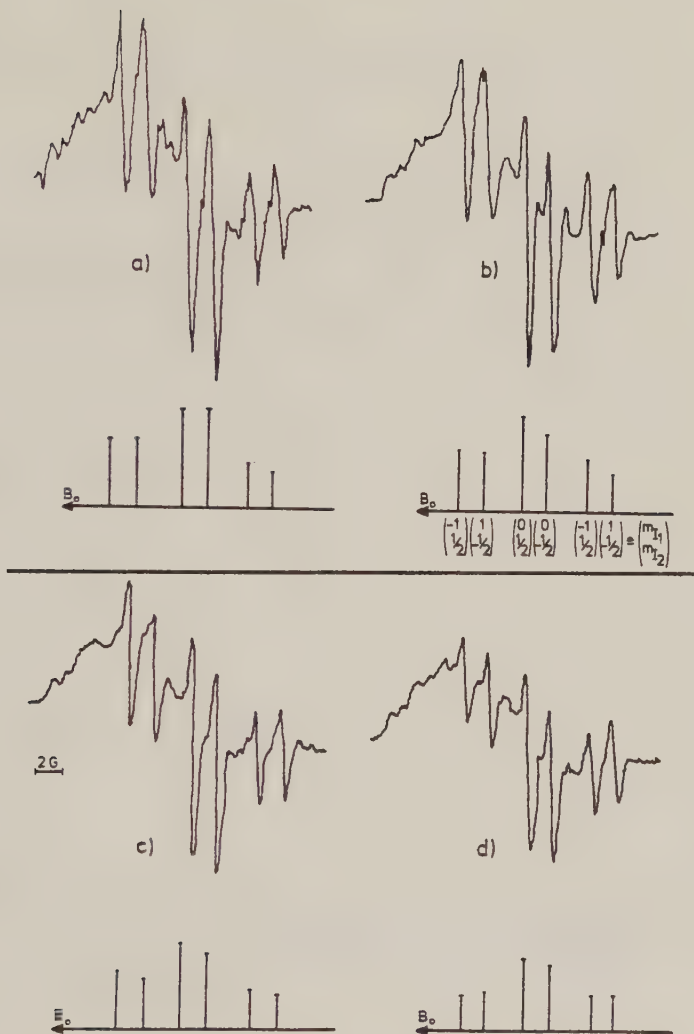


Abb. 43: EPR-Spektren von UV bestrahlter 0,01 molarer p-Benzochinon/Äthylenglykol-Lösung. Es wird der Effekt des Pumpens von NMR-Übergängen im p-Benzosemichion-Radikal gezeigt. Experimentelle Daten: Mikrowellen-Leistung 30 mW, Flußrate 20 ml/min bei Raumtemperatur, Zeitkonstante 4s. Zwei Hyperfein-Kopplungen sind aufgelöst. Abb. 35a) EPR-Spektrum ohne RF-Einstrahlung, Abb. 35 b-d alle NMR-Übergänge werden mit verschiedenen Leistungen eingestrahlt. b) 350 W RF-Leistung, c) 500 W RF-Leistung, d) 1000 W RF-Leistung. Konversionsfaktor: $(1 \text{ Gauss})_{\text{rot}} \approx 15 \text{ W}$.

Die Konzentration lag bei 0,01 mol pro Liter. Das Lösungsmittel war leicht angesäuert. Es wird der Effekt des Einstrahlens verschiedener RF-Leistungen gezeigt.

Zwei Hyperfein-Kopplungen des p-Benzosemichinon-Radikals sind aufgelöst und mit $a_1 = -(1,8 \pm 0,2)$ Gauss und $a_2 = -(5,1 \pm 0,2)$ Gauss in guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten [86]. Ohne das Pumpen von NMR-Übergängen (Abb. 41a) zeigt das EPR-Spektrum einen schwach ausgeprägten Multiplett-Effekt, da alle Linienintensitäten asymmetrisch zum Schwerpunkt des Spektrums erscheinen. Der individuelle Polarisationsgrad der einzelnen Linien wurde bereits untersucht [87]. Das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis ist begründet durch den Einbau der NMR-Spule, die die Güte des Mikrowellenresonators herabsetzt und das Mikrowellenfeld am Probenort abschirmt. Abb. 35 (b-d) zeigen den Effekt des Pumpens von vier NMR-Übergängen auf die EPR-Intensitätsverteilung.

Eine quantitative Auswertung der experimentellen Daten wird in Tab. 1 wiedergegeben.

Die angegebenen Werte sind auf die Linie 1 normiert. Der mittlere Fehler ist besser als 10%.

Die Temperatur am Probenort während des Experiments war konstant. Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die beobachteten Intensitätsverhältnisse sich dem nichtpolarisierten "Boltzmann-Fall" nähern für den Fall, daß alle vier NMR-Übergänge mit einer RF-Leistung von 1 kW gepumpt werden, was einer Feldstärke von 15 Gauss pro NMR-Übergang am Probenort im rotierenden System entspricht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Abschätzungen für die RF-Felder, in denen eine Radikallebensdauer von 10^{-3} s und Relaxationszeiten von 10^{-5} s angenommen wurden.

Aus Tab. 1 ist ebenfalls ersichtlich daß wegen des Signal-Rausch-Verhältnisses der Effekt des NMR-Pumpens auf die C1-

EPR-Linie $\begin{pmatrix} m_{I1} \\ m_{I2} \end{pmatrix}$	-1	-1	0	0	+1	+1
	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
Intensitätsverhältnisse für Boltzmann-Verteilung	1	1	2	2	1	1
Intensitätsverhältnisse durch CIDEP RF-Leistung = 0	1	1.1	2.6	2.8	2.2	2.1
Intensitätsverhältnisse durch CIDEP tief-frequ.	1	1.2	2.5	2.6	2.0	1.9
beim Pumpen von 2 NMR-Übergängen, RF-Leistung = 1 kW hoch-frequ.	1	1.1	2.9	2.9	2.1	2.1
Intensitätsverhältnisse durch CIDEP beim Pumpen von 4 NMR-Übergängen	RF = 350 W	1	1.0	2.6	2.6	1.8
	= 400 W	1	1.0	2.2	2.4	1.6
	= 500 W	1	1.0	2.2	2.4	1.5
	= 800 W	1	1.1	1.6	1.9	1.4
	= 1000 W	1	1.0	1.8	2.1	1.2
						1.1

Tabelle 1: Tabellarische Darstellung der EPR-Linienintensitätsverhältnisse mit und ohne den Effekt des Pumpens von NMR-Übergängen. Die Intensitäten sind normalisiert bezüglich der Tieffeld-EPR-Linie

$$\begin{pmatrix} -1 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

DEP-Polarisation nicht meßbar ist, wenn nur 2 Übergänge sättigend gepumpt werden. Deshalb muß man bei Untersuchungen an transienten Radikalen in cw-Mode, wegen der zu kleinen Konzentrationen, die volle Bevölkerungsdifferenz zwischen dem polarisierten bzw. nicht polarisierten Fall ausnutzen.

5.4. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß man auch an kurzlebigen Radikalen Kernspinresonanzen nachweisen kann, nämlich über eine durch Einstrahlung von NMR-Feldern abgebaute Polarisierung, die im EPR-Spektrum sichtbar wurde. Es kann erwartet werden, daß CIDEP verstärktes ENDOR eine leistungsfähige Variante von ENDOR in Lösung wird. Vergleicht man konventionelles ENDOR an langlebigen Radikalen mit der Methode des CIDEP verstärkten ENDOR, so scheint die letzte Version die höhere Nachweisempfindlichkeit zu besitzen. Möglichkeiten zur instrumentellen Weiterentwicklung CIDEP-enhanced-ENDOR-Experimente werden im Ausblick aufgezeigt.

6. Zusammenfassung der Arbeit

ENDOR-Untersuchungen an organischen π -Radikalen haben sich als sehr leistungsfähig erwiesen. Ziel dieser Arbeit war eine Erweiterung des Anwendungsbereiches von ENDOR über die Spektroskopie an Protonen in organischen Molekülen hinaus. So konnten ^1H -ENDOR an einem Übergangsmetallkomplex, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -ENDOR an Nitroxidradikalen sowie ^1H -ENDOR an einem photolytisch erzeugten Radikal durchgeführt werden.

Darüber hinaus war ein wichtiges Ziel dieser Arbeit, unter Ausnützung von Polarisierungseffekten (CIDEP) eine Empfindlichkeitssteigerung von ENDOR zu erreichen, um auch kurzlebige Radikalsysteme dieser Spektroskopie zugänglich zu machen.

Im einzelnen sei zusammengefaßt:

- a) Die experimentellen Untersuchungen am Anion des Chromyl-Äthylenglykol-Komplexes stellen die ersten ENDOR-Resultate dar, die bisher von einem Metallkomplex in flüssiger Lösung gewonnen werden konnten. Zwei Protonen ENDOR-Linien, mit einer isotropen Hyperfeinkopplung von a_{iso} ($1,74 \pm 0,02$) MHz, wurden beobachtet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit früheren EPR-Experimenten [48], wonach alle 8 Protonen als magnetisch äquivalent zu betrachten sind. Die optimalen Mikrowellen- und NMR-Feldstärken, beide proportional zu $(\text{Tr}(g-g_e)^2 \cdot \text{Tr}A_n^2)^{\frac{1}{2}}$, ergaben $H_e^{\text{opt}} = 110$ mG und $H_n^{\text{opt}} = 13$ G, was durch theoretische Rechnungen reproduziert wurde. Es konnte gezeigt werden, daß erfolgreiches ^1H -ENDOR an Übergangsmetallkomplexen in Lösung nur durchführbar ist, falls keine Kerne mit einer größeren Hyperfein-Anisotropie als die der Protonen im Molekül enthalten sind. Als weitere Bedingungen wurde gefunden, daß die Abweichung der g-Tensorhauptwerte von g_e so klein sein sollte, daß die Relation $\text{Tr}(g-g_e)_{\text{max}}^2 = 3 \times 10^{-3}$ erfüllt ist. Bei Radikalkonzentrationen von weniger als 10^{-4} mol pro Liter kann Heisenberg-Austausch und Dipol-Dipol-Wech-

selwirkung ausgeschlossen werden. Im vorliegenden Falle sind nur Relaxationen durch Spin-Rotations-Wechselwirkung und durch den dipolaren Hyperfeinterm wirksam, da der g-Tensor fast isotrop ist und für den Kernspin von ^{52}Cr $I=0$ gilt. Auf der Basis der gewonnenen Untersuchungsergebnisse konnten praktische Kriterien für die verschiedenen Spin-Hamilton-Parameter angegeben werden, die für die Durchführung von ENDOR in Lösung an TMC's erfüllt werden müssen. In einer abschließenden Betrachtung wurde eine Reihe von TMC's vorgestellt, die für die Durchführung von ENDOR-Experimenten als geeignet erscheinen.

- b) ENDOR und TRIPLE-Untersuchungen an Nitroxid-Radikalen (DA-NO, TANON) gaben Aufschluß über das spezifische Relaxationsverhalten der beiden Stickstoffisotope ^{14}N und ^{15}N . So wurde durch Analyse von ENDOR-Linienbreiten gezeigt, daß in diesen Radikalen zusätzliche Relaxationsraten, verursacht durch ^{14}N -Quadrupolwechselwirkung, vernachlässigt werden können. Entsprechende Abschätzungen bestätigten diesen Befund.

Deutliche Quadrupoleffekte sollten erst sichtbar werden bei der Untersuchung solcher Systeme, die kleine Spindichten in der Umgebung des ^{14}N -Isotopes besitzen. Erstmals konnten aus systematischen Messungen Relaxationsdaten des ^{15}N -Kernes gewonnen werden. Als Fazit kann man konstatieren, daß ENDOR an beiden Stickstoffisotopen möglich ist und daß sich die Bedingungen dafür bei beiden Kernen nicht unterscheiden.

- c) Die ENDOR- und TRIPLE-Experimente an einem photolytisch erzeugten Imadazolin-Radikal führten zur Bestimmung von dessen isotropen Kopplungskonstanten (inkl. Vorzeichen) der 4 Methylgruppen in den Positionen 2 und 5. Über NMR oder EPR-Untersuchungen war die Ermittlung dieser Parameter aus Empfindlichkeitsgründen (NMR) oder nicht ausreichendem Auflösungsvermögen (EPR) nicht möglich. Auf der Basis der gewonnenen Meßwerte werden zur Zeit Molekülrech-

nungen durchgeführt, die unter anderem die vorgeschlagene Molekülstruktur verifizieren sollen.

- d) Wichtige Erfahrungen brachten die Untersuchungen an dem intermediären p-Benzosemichinon, an dem erstmalig ENDOR in Lösung an kurzlebigen Radikalen durchgeführt werden konnte. Die erzielte Steigerung der Nachweisempfindlichkeit, durch CIDEP verstärktes ENDOR, machte es möglich, auch an kurzlebigen Radikalen Doppelresonanz-Methoden anzuwenden.

Durch Einsatz leistungsfähiger RF-Verstärker (1 kW) stellt CIDEP verstärktes ENDOR alternativ zum konventionellen ENDOR eine neue und ergänzende spektroskopische Variante zum Studium kurzlebiger Radikale dar. Bei dieser Methode erhält man durch Ausnutzung von Polarisierungseffekten, im vorliegenden Falle wurde ein Multiplett-Effekt aufgehoben, die benötigte Steigerung der Nachweisempfindlichkeit.

7. Ausblick

Interessante Erweiterungen bringen die Polarisationsphänomene (CIDEP, CIDNP) für die ENDOR-Spektroskopie an kurzlebigen Radikalen. Hier sind zeitaufgelöste Experimente mit gepulster Anregung vorzuschlagen. Denn bei der kontinuierlichen Radikalerzeugung und daraus sich ergebenden Nachweis lassen sich nur schwache Multipllett-Effekte detektieren, während sich bei gepulster Anregung und zeitaufgelöstem Nachweis, stark polarisierte Signale (z.B. reine Emission) mit einem Signalgewinn um einen Faktor 10^4 registrieren lassen. Außerdem ist hervorzuheben, daß man dann nicht mehr auf die Untersuchung "maßgeschneiderter Systeme" ($\tau < 10^3 \times T_1$) angewiesen ist. Polarisationen lassen sich in einem solchen Falle unabhängig von der Radikallebensdauer τ nachweisen. Voraussetzung ist hierbei die Akkumulation der Signale mit schnellen Erfassungssystemen (CAT, Transienten-Recorder) und eine Pulsdauer der Anregungslampe, die nicht größer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit des untersuchten Radikals sein darf. Als optimale UV-Strahlungsquelle bieten sich Excimer-Laser an, die in der Lage sind, den obigen Forderungen entsprechend kurze Lichtimpulse zu erzeugen und die auch hinsichtlich ihrer Strahlcharakteristik besonders geeignet sind.

8. Literaturverzeichnis

- [1] K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, Physics Reports, 87 (1982) 171
- [2] C.J. Gorter, R. Kronig, Physica, 3 (1936) 1009
- [3] E. Zavoisky, J. Phys., 9 (1945) 211
- [4] E.M. Purcell, H.C. Torrey und R.V. Pound, Phys. Rev., 69 (1946) 37
- [5] A.W. Overhauser, Phys. Rev., 89 (1953) 689
- [6] T.R. Carver und C.P. Slichter, Phys. Rev., 92 (1953) 212
- [7] G. Feher, Phys. Rev., 105 (1957) 1122
- [8] G. Feher, Phys. Rev., 103 (1956) 500
- [9] G. Feher, Phys. Rev., 103 (1956) 834
- [10] F. Gerson, J. Jachimowicz, K. Möbius, R. Biehl, J.S. Hyde und D.S. Leniart, J. Magn. Res. 18 (1975) 471
- [11] R.D. Allendoerfer und A.H. Maki, J. Magn. Reson., 3 (1970) 396
- [12] D.S. Leniart, H.D. Connor, J.H. Freed, J. Chem. Phys., 63 (1975) 165
- [13] H. Shikata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50 (1977) 3084
- [14] J.H. Freed, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2312
- [15] J.H. Freed, J. Chem. Phys., 71 (1967) 38
- [16] J.H. Freed, D.S. Leniart und J.S. Hyde, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2762
- [17] J.H. Freed, D.S. Leniart und H.D. Connor, J. Chem. Phys., 58 (1973) 3089
- [18] M. Plato, W. Lubitz und K. Möbius, J. Phys. Chem., 85 (1981) 1202
- [19] R.W. Fessenden und R.H. Schuler, J. Chem. Phys., 39 (1963) 2147
- [20] R. Livingston und H. Zeldes, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1406
- [21] L. Kevan und L.D. Kispert, Electron Spin Double Resonance Spectroscopy (John Wiley, N.Y., 1976)

- [22] K. Möbius und K.P. Dinse, *Chimia* 26 (1972) 461
- [23] A. Carrington, A.D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row: N.Y., (1967) pp. 187-189
- [24] N.M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, Wiley + Sons: N.Y. (1973) p. 80
- [25] K. Scheffler, H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Berlin (1970), S. 86
- [26] K.P. Dinse, K. Möbius, M. Plato und R. Biehl, *Chem. Phys. Lett.*, 14 (1972) 196
- [27] S. Geschwind, *Hyperfine Interactions*, A.J. Freeman, R.B. Frankel (Eds.), Academic, N.Y. (1967)
- [28] R.W. Fessenden und R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2147
- [29] J. Bargon, H. Fischer und U. Johnson, *Z. Naturforsch.*, 20a (1967) 1551
- [30] H.R. Ward und R.G. Lawler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5518
- [31] a) G.L. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4552
b) G.L. Closs und A.D. Trifunac, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2183
- [32] a) R. Kaptein und L.J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1969) 195
b) R. Kaptein und L.J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1969) 214
- [33] S.K. Wong, D.A. Hutchinson und J.K.S. Wan, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 985
- [34] K. Möbius und R. Biehl in "Multiple Electron Resonance Spectroscopy", M.M. Dorio and J.H. Freed, Eds., Plenum Press, New York (1979) p. 475ff.
- [35] C.J. Winscom, Gruppen Seminar, WE2, FU Berlin (1982)
- [36] B.A. McGarvey, *Trans. Metal Chem.*, 3, (1966) 89
- [37] H.G. Rist and J.S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4633
- [38] H. van Willigen, C.F. Mulks, A. Bonhaouss, M. Ferhat, and A.H. Roufosse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4846
- [39] H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.*, 65 (1979) 490
- [40] M. Rudin, E. Jörin, A. Schweiger, and Hs.H. Günthardt, *Chem. Phys. Lett.*, 67 (1979) 374

- [41] E. Jörin, M. Rudin, A. Schweiger und Hs.H. Günthardt, Chem. Phys. Lett., 69 (1980) 1
- [42] N.M. Atherton und A.J. Horsewill, Mol. Phys., 37 (1979) 1349
- [43] G. Feher, R.A. Isaacson, C.P. Scholes und R. Nagel, Ann. N.Y. Acad. Sci., 222 (1973) 86
- [44] C.A. Hutchison, Jr. und D.B. McKay, J. Chem. Phys., 66 (1977) 3311
- [45] R. de Beer, W. de Beer, C.A. van't Hoff und D. Ormondt, Acta Crystallographica, B29 (1973) 7
- [46] H. Glattli, M. Odehual, J. Eyraty, A. Malinowski und A. Abragam, Phys. Lett., (A) 29 (1969) 250
- [47] A. Masaike, H. Glattli, J. Ezratty und A. Malinowski, Phys. Lett., (A) 30 (1963) 63
- [48] C.J. Winscom, Mol. Phys., 28 (1974) 1579
- [49] F. Schneider und M. Plato, "Elektronenspinresonanz", Thieme Verlag, München, 1971, S. 161-165
- [50] N.S. Garif'yanow, B.M. Kozyrev und V.N. Fedotov, Sov. Physics-Doklady, 13 (1968) 107
- [51] P.R. Bontchev, A. Malinowski, M. Mitewa und K. Kabassonov, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 499
- [52] J.G. Kenwerthy, J. Myatt und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., (A) 10 (1971) 3428
- [53] J.L. Thomas und R.G. Hayes, Inorg. Chem., 11 (1972) 348
- [54] W. Karthe und W. Kleinwächter, Ann. Phys., 21 (1968) 137
- [55] W. Karthe und W. Kleinwächter, Z. Phys. Chem., 247 (1971) 241
- [56] B.A. Gooman, J.B. Raynor und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., (A) 1224 (1966)
- [57] H. Kon, J. Inorg. Nuc. Chem., 25 (1963) 933
- [58] A. Davison, N. Edelstein, R.H. Holm und A.H. Maki, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 2799
- [59] D.A.C. McNeil, J.B. Raynor und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., 410 (1965)
- [60] D.W. Clack, N.S. Hush und J.R. Yandle, Chem. Phys. Lett., 1 (1967) 157

- [61] C.M. Guzy, J.B. Raynor, L.P. Stodulski und M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., (A) 997 (1969)
- [62] F. Basolo, Chem. Rev., 79 (1979) 175
- [63] W. Möhl, C.J. Winscom, M. Plato, K. Möbius und W. Lubitz, J. Phys. Chem., 86 (1982) 149
- [64] O. Takizawa, private Mitteilung
- [65] Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer Berlin (1969) Vol. II, 5a
- [66] O.H. Griffith, D.W. Cornell und H.M. McConnel, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2909
- [67] L.J. Berliner, Acta Cryst., B26 (1970) 1198
- [68] N.M. Atherton und M. Brustolon, Mol. Phys., 32 (1976) 23
- [69] K.P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, R. Biehl und H. Hausteil, Chem. Phys. Lett., 14 (1972) 196
- [70] S.V. Larionov, V.J. Ovcharenko, R.A. Sadykov, R.Z. Sagdeev und L.B. Volodarsky, Koord. Khim., 8 (1975) 1312
- [71] J.M. Backer, V.G. Budger, S.J. Eremenko und Y.N. Molin, Biochim. Biophys. Acta 460 (1977) 152
- [72] L.B. Volodarsky, J.A. Grigor'ev und R.Z. Sagdeev, Biological Magnetic Resonance, Vol. 2, Plenum Press N.Y. (1980) S. 169
- [73] G.L. Closs und A.R. Lepley, Chemically Induced Magnetic Polarization, Wiley, N.Y. (1973)
- [74] R.Z. Sagdeev, Yu.A. Grishin, A.Z. Gogolev, Zh. Strukt. Khimii, 20 (1979) 1132
- [75] R.Z. Sagdeev, Yu.N. Molin, Yu.A. Grishin, A.V. Dushkin, K.M. Salickov, A.Z. Gogolev, Proceedings of XXI Ampere Colloque, Bullet. Magn. Res., Franklin Press (1981) p. 27
- [76] A.D. Trifunac, W.T. Evanochko, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 4598-4601
- [77] R.H.D. Nuttal, A.D. Trifunac, Chem. Phys. Lett., 81 (1981) 151
- [78] A.D. Trifunac, R.G. Lawler, Magn. Res. Review., 7 (1982) 147
- [79] N.K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 244 (1958) 259

- [80] N.K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 244 (1958) 276
- [81] T.A. Claxton, T.E. Gough, M.C.R. Symons, Trans. Farad. Soc., 62 (1966) 279
- [82] T.E. Gough, Trans. Farad. Soc., 62 (1966) 2321
- [83] T.A. Claxton, J. Oakes, M.C.R. Symons, Trans. Farad. Soc., 63 (1967) 2125
- [84] J. Spanget-Larsen, Chem. Phys. Lett., 44 (1976) 543
- [85] L.T. Muus, P.W. Atkins, K.A. McLauchlan, J.B. Pedersen (Eds.), Chemical Induced Magnetic Polarization, Reidel, Dordrecht, Holland 1977
- [86] J.B. Pedersen, C.E.M. Hansen, H. Parbo, L.T. Muus, J. Chem. Phys., 63 (1975) 2398
- [87] L.T. Muus, S. Frydjaer, B. Nielsen, Chem. Phys., 30 (1978) 163
- [88] H.M. Vyas, S.K. Wong, B.B. Adeleke und J.K.S. Wan, J. Am. Chem. Soc., 97:6 (1975) 1385
- [89] J. Kiefer (Hrsg.), Ultraviolette Strahlen, de Gruyter Berlin (1976)
- [90] J.A. Syage, Chem. Phys. Lett., 91 (1982) 378
- [91] A.J. Dobbs, Mol. Phys., 30 (1975) 1073
- [92] P.H.H. Fischer und F.A. Neugebauer, Z. Naturforschg., 19a (1964) 1514
- [93] L. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, Berlin, de Gruyter (1982)

9. Verwendete Symbole und Konstanten

1. Allgemeine und magnetische Konstanten

h	Planck'sche Konstante
k	Boltzmann-Konstante
B	Bohrsches Magneton
B_n	Kernmagneton
g_e	g-Faktor des freien Elektrons
g_n	g-Faktor des Kernes n
γ_e	gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons
γ_n	gyromagnetisches Verhältnis des Kernes n

2. Wechselwirkungskonstanten und Tensoren

g	isotroper g-Faktor
a	isotrope Hyperfeinwechselwirkungskonstante
A	anisotroper Hyperfeinwechselwirkungstensor (spurloser Anteil)
Q	Kern-Quadrupoltensor
$\text{Tr}A^2$	Spur des quadrierten Tensors A

3. Operatoren und Quantenzahlen

$\hat{H}$	stationärer Spin-Hamiltonoperator
$\hat{S}$	Elektronenspinoperator
$\hat{I}$	Kernspinoperator
$\hat{I}_{\pm}$	Kernspin-Shiftoperator
m_s	magnetische Elektronenspinquantenzahl
m_I	magnetische Kernspinquantenzahl

4. Felder

B_0	statisches Magnetfeld
H_{1e}	Amplitude des Mikrowellenfeldes
H_{1n}	Amplitude des RF-Feldes

5. Frequenzen

ν_e	Larmorfrequenz des Elektrons
ν_n	Larmorfrequenz des Kerns n
ν_{ENDOR}	Frequenz des betrachteten ENDOR-Signales
ν_{RF}	Frequenz des RF-Feldes
ν_{MW}	Frequenz des Mikrowellenfeldes
ω	Kreisfrequenz: $\omega = 2\pi\nu$

6. Relaxationsparameter

W_e	Elektronenspin-Gitter-Relaxationsrate
W_n	Kernspin-Gitter-Relaxationsrate
$W_{x\ 1,2}$	Kreuzrelaxationsraten
T_{1e}	Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit
T_{1n}	Kernspin-Gitter-Relaxationszeit
T_{2e}	transversale Elektronenspin-Relaxationszeit
T_{2n}	transversale Kernspin-Relaxationszeit
δ_e	induzierte Elektronenspin-Übergangsraten
δ_n	induzierte Kernspin-Übergangsraten

7. Weitere Symbole

κ	Hyperfeinenhancementfaktor
τ_R	Rotationskorrelationszeit
$j(\omega)$	spektrale Dichtefunktion
V_{eff}	effektives Molekylvolumen in der Lösung
η	dynamische Viskosität
T	Temperatur

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof.Dr.K.Möbius im Institut für Molekülphysik am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin angefertigt.Für die interessante Themenstellung, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und viele anregende Diskussionen möchte ich mich herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.Plato für die Bereitstellung von Computer-Programmen zur experimentellen Bestimmung von Radikalkonzentrationen,sowie für seine allzeitige Bereitschaft zu Diskussionen und für die Mitarbeit zur Klärung vieler Sachprobleme.

Den Herren Dr.Winscom und Dr.Lubitz danke ich ganz herzlich für viele anregende Diskussionen und für die gewährte Unterstützung insbesondere bei Fragen betreffend ENDOR an Übergangsmetallkomplexen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof.Dr.Sagdeev (Akademie der Wissenschaften,UdSSR)bedanken,dessen Erfahrungen auf dem Gebiet von CIDNP/CIDEP entscheidend zum Gelingen der beiden Photolyse-Experimente beitrugen und der die Imidazol-Substanz bereitstellte.

Herrn Zimmermann(MPI Heidelberg)bin ich für die Überlassung der Nitroxid-Radikale zu Dank verpflichtet.Herr Dr.Takizawa überließ mir freundlicherweise unveröffentlichte hfs-Daten von DANO. Herr Dr.Biehl war in einem frühen Stadium dieser Arbeit an der Planung beteiligt.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei den Herren Dr.Fröhling und Dr.Lendzian für ihre spontane Bereitschaft zur kritischen Durchsicht der Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen bedanken.

Den Mitarbeitern aus dem Werkstattbereich,Herrn Claus,Herrn Schmidt (Mechanik) und Herrn Ohl,Herrn Pietraszyk (Elektronik)danke ich für die Konstruktion von Spektrometer-Komponenten. Allen nicht namentlich genannten Mitgliedern des Instituts danke ich für gute Zusammenarbeit und für ständige Diskussionsbereitschaft.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Sach- und Personalmittel der DFG im Rahmen des SFB 161 gefördert.

Berlin, im Januar 1983

Lebenslauf

zur Person:

Name: Wolfgang Möhl
geboren: 23.5.1946 in Außig-Türmitz
Eltern: Dorothea und Heinrich Möhl
Familienstand: verheiratet seit 25.3.1977
Ehefrau: Ilona Ziolkowski-Möhl, geb. Ziolkowski

Ausbildung:

1952 - 1960 Besuch der Volksschule in Gießen
1960 - 1963 Ausbildung für den einfachen Postdienst
(Postjungbote), Postamt Gießen
1963 - 1966 Tätigkeit als Postbeamter z.A., Postamt Gießen
1964 - 1967 Besuch des Abendgymnasiums Gießen
September 1967 Abitur

WS 1967/68 bis

SS 1976 Studium der Physik an der Justus-Liebig-
(davon 2 Seme- Universität Gießen
ster beurlaubt)

Juli 1976

Diplomprüfung

Thema der Diplomarbeit: "Plasmadiagnostische
Untersuchungen mit Doppel- und Dreifachsonden
an einem Labormodell des Hf-Ionentriebwerkes
RIT 10.

1.4.1977 bis
31.3.1982

Teilzeitassistent am Fachbereich Physik,
Freie Universität Berlin

April 1977

Beginn der vorliegenden Doktorarbeit unter
Leitung von Prof. Dr. K. Möbius

